



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Departament de Química Analítica i Química Orgànica

**DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS
VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS
DEL CAMP DE TARRAGONA**

**Memòria presentada per
MARIA ROSA RAS MALLORQUÍ
per optar al grau de
DOCTORA per la URV**

Tarragona, 2008

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
Departament de Química Analítica
i Química Orgànica

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

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

CERTIFIQUEM:

Que la present Tesi Doctoral, que porta per títol: "DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA", presentada per MARIA ROSA RAS MALLORQUÍ per tal d'optar al grau de Doctora en Química, ha estat realitzada sota la nostra direcció, en el Grup de Cromatografia i Aplicacions Mediambientals del Departament de Química Analítica i Química Orgànica d'aquesta universitat, i que tots els resultats presentats són fruit d'experiències realitzades per l'esmentada doctoranda.

I, per a que consti, expedim aquest certificat a Tarragona, el 29 de setembre de 2008.

Dr. Francesc Borrull Ballarín

Dra. Rosa M. Marcé Recasens

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

En primer lloc, voldria agrair al Dr. Francesc Borrull i a la Dra. Rosa M. Marcé, els meus directors, la dedicació que m'han ofert durant tots els anys de realització d'aquesta tesi, i l'ajut i consell que m'han proporcionat per a la redacció d'aquesta memòria.

Des d'aquestes pàgines també voldria donar les gràcies a totes aquelles persones que, d'una forma o d'una altra ha contribuït a la realització d'aquesta tesi, i molt especialment:

A tots els components del grup d'investigació en el qual he realitzat la tesi, per l'ajut ofert, i per les diferents experiències compartides. Espero no deixar-me a ningú: Lúdia, Ester, Núria, Alba, Patrícia, Vanessa, Anna, Antonio, Irene, Marta, Toni, Laura, Jasper, Verònica, Jordi, Sílvia i Noèlia. Encara que hem coincidit molt poc, no em voldria pas oblidar de les persones que s'han incorporat més recentment al grup: Dominika i Ígor.

Finalment, desitjo agrair molt especialment al meu company Manel i a la Roser, la meva mare, el recolzament i suport que m'han donat en tot moment, per tal que aquesta tesi arribés a la seva fi.

A tots vosaltres, gràcies.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

*Als meus avis Josep i Maria,
i al petit Bruck*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

Índex	iii
OBJECTIU	1
I. INTRODUCCIÓ	5
I.1 La contaminació atmosfèrica.....	9
I.1.1 Qualitat de l'aire.....	20
I.1.2 Legislació.....	22
I.1.3 Nivells de contaminants orgànics a l'atmosfera.....	26
I.2 Determinació de contaminants orgànics en mostres d'aire.....	33
I.2.1 Mostreig i preconcentració.....	35
I.2.1.1 Mostreig d'aire en contenidors.....	36
I.2.1.2 Enriquiment en adsorbents sòlids.....	40
I.2.1.3 Microextracció en fase sòlida.....	62
I.2.1.4 Retenció en filtres de fibra de quars.....	65
I.2.2 Anàlisi instrumental.....	67
I.2.3 Anàlisi <i>on-line</i>	71
I.2.3.1 Adsorció en sorbents <i>on-line</i>	72
I.2.3.2 Extracció amb membrana.....	75
I.2.3.3 Altres tècniques.....	79
I.3 Bibliografia.....	83
II. PART EXPERIMENTAL I RESULTATS	97
II.1 Determinació de compostos orgànics volàtils.....	105
II.1.1 <i>Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography – mass spectrometry</i>	115
II.1.2 <i>Volatile organic compounds in air at urban and industrial areas in the Tarragona region by thermal desorption and gas chromatography – mass spectrometry</i>	135

II.1.3	<i>Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around petrochemical industry from Tarragona region.....</i>	155
II.1.4	Discussió de resultats.....	175
II.2	Determinació de compostos orgànics volàtils sofrats.....	187
II.2.1	<i>Determination of volatile organic sulfur compounds in the air at sewage management areas by thermal desorption and gas chromatography – mass spectrometry.....</i>	195
II.2.2	<i>Solid-phase microextraction – gas chromatography to determine volatile organic sulfur compounds in the air at sewage treatment plants.....</i>	211
II.2.3	Discussió de resultats.....	225
II.3	Determinació d'hidrocarburs aromàtics policíclics.....	233
II.3.1	<i>Atmospheric levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases from Tarragona region.....</i>	241
II.3.2	<i>Pressurized liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from gas and particulate phases of atmospheric samples.....</i>	259
II.3.3	Discussió de resultats.....	277
III.	CONCLUSIONS.....	287
ANNEX I	<i>Sampling and preconcentration techniques to the determination of volatile organic compounds in air samples.....</i>	293
ANNEX II	Publicacions.....	319

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

La present Tesi Doctoral té com a objectiu, per una banda, el desenvolupament de mètodes analítics per a la determinació de diferents grups de compostos orgànics volàtils i semivolàtils en l'atmosfera, i, per una altra banda, l'aplicació dels mètodes analítics desenvolupats a la monitorització d'aquests compostos en diferents àrees urbanes i industrials del Camp de Tarragona. El que es pretén amb aquesta tesi és iniciar l'estudi dels contaminants orgànics a l'atmosfera d'aquesta regió, les dades disponibles dels quals són molt limitades.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

I. INTRODUCCIÓ

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

L'estudi i control de la contaminació atmosfèrica és un camp d'aplicació de creixent interès, a causa de l'impacte d'aquest tipus de contaminació en el medi. S'han reconegut diversos efectes dels contaminants atmosfèrics en general, i dels contaminants orgànics en particular, com la seva contribució a la destrucció de l'ozó estratosfèric, a la formació de l'ozó troposfèric i a l'efecte hivernacle, i els seus efectes tòxics i carcinogènics sobre els éssers vius [1].

El desenvolupament de les tècniques cromatogràfiques ha contribuït sens dubte a incrementar les possibilitats de la determinació individualitzada dels contaminants orgànics en l'atmosfera. També té un important paper l'evolució i millora de les tècniques d'emmagatzematge i preconcentració [2]. Els objectius bàsics són aconseguir una bona traçabilitat i la disminució dels límits de detecció en aquests tipus d'anàlisi, en el qual un important problema és la gran variabilitat de les mostres.

Cal posar de manifest que s'ha iniciat amb aquesta tesi una nova línia en el grup de recerca, en la qual una part important ha estat el desenvolupament de mètodes analítics adients per a la determinació d'aquests contaminants en l'aire, amb la seva posterior aplicació en estudis de monitorització d'aquests compostos en diferents àrees urbanes i industrials del Camp de Tarragona. Per tant, l'objectiu d'aquest capítol ha estat la realització un estudi bibliogràfic dels desenvolupaments en el camp de l'anàlisi dels contaminants orgànics en aire. Així mateix, s'ha considerat apropiat fer una breu introducció a la contaminació atmosfèrica, donant una revisió de la situació global del problema, citant les principals emissions antropogèniques, la legislació vigent en matèria atmosfèrica, i també un breu esment als factors meteorològics que condicionen la dispersió dels contaminants i, per tant, la seva concentració a l'aire.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

I.1 LA CONTAMINACIÓ ATMOSFÈRICA

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

A les últimes dècades la qualitat de l'aire s'ha convertit en una important preocupació, i una gran quantitat d'estudis han demostrat el gran impacte que la pol·lució atmosfèrica pot tenir sobre la salut de persones i animals [2]. Però, a més, els canvis que es produeixen en la composició química de l'atmosfera poden canviar el clima, produir pluja àcida o destruir l'ozó estratosfèric, fenòmens tots ells d'una gran importància global.

En un país industrialitzat, la contaminació de l'aire prové principalment dels sistemes de transport, dels grans focus d'emissions industrials, i dels petits focus d'emissions en les ciutats o en el camp. Aquestes emissions depenen de la demanda de productes, energia i serveis del conjunt de la societat.

Però malgrat que el control de les emissions de contaminants és responsabilitat de l'home, altres factors incontrolables, com la reactivitat atmosfèrica, els factors meteorològics o la topografia, es combinen amb elles, ocasionant nivells de contaminació que poden donar lloc a atmosferes tòxiques.

Per altra banda, la industrialització també ha comportat emissions accidentals, a causa d'errors mecànics o humans, de substàncies químiques, les quals que poden tenir conseqüències greus per a la població.

Dintre de la categoria de contaminant s'inclouen totes les substàncies alienes a la composició de l'atmosfera. També s'inclouen, però, aquelles substàncies que conformen l'atmosfera però que es presenten en concentracions superiors a les naturals.

En les zones del planeta densament poblades, els nivells de la majoria de contaminants estan dominats per les contribucions de les quals en són responsables els éssers humans. Però la natura també genera allò que nosaltres anomenem "contaminants", i en una escala global, les emissions naturals poden ser comparables a les emissions humanes. Segons R.M. Harrison [3], les emissions naturals totals són aproximadament un 50% del total de les emissions

antropogèniques. Així i tot, quan es parla de contaminació atmosfèrica, es fa referència bàsicament a la contaminació d'origen antropogènic [4].

Entre els contaminants principals de l'atmosfera s'hi inclouen els compostos de sofre, de nitrogen, el monòxid de carboni, les partícules sòlides, els metalls pesants, l'ozó i els compostos orgànics volàtils. Entre els contaminants minoritaris, podem trobar els compostos orgànics semivolàtils.

El sofre és essencial per a la vida en el planeta, i participa en molts processos biològics. Els volcans són una significativa font natural de sofre. Però en l'activitat industrial i quotidiana humana, les emissions de compostos de sofre són molt importants. Els membres més crítics de la família de compostos sofrats són el diòxid de sofre i el sulfur d'hidrogen.

Pel que fa al nitrogen, les espècies més importants que se n'alliberen a l'atmosfera són el monòxid de nitrogen, el diòxid de nitrogen i l'amoníac. Els òxids de nitrogen són els més importants, toxicològicament parlant. Intervenien en la boira fotoquímica, i són precursors de l'ozó troposfèric. L'origen dels òxids de nitrogen està principalment en la combustió de carburants, centrals tèrmiques, incineradores, cimenteres i refineries [4], mentre que la major part d'amoníac prové dels excrements dels animals, dels adobs per cultius i de la crema forestal [5].

El monòxid de carboni és present en quantitats traça en l'atmosfera, però en atmosferes urbanes és el principal indicador de la contaminació deguda al trànsit rodat. L'emissió dels vehicles és la font més important de monòxid de carboni. Al combinar-se amb l'oxigen atmosfèric s'oxida a diòxid de carboni, i, junt amb els òxids de nitrogen i alguns hidrocarburs, és precursor de l'ozó troposfèric [3].

Pel que fa a les partícules sòlides, el seu origen és degut a múltiples activitats, i està molt influenciada per l'acció del vent. Són ocasionades per l'acció pertorbadora de determinades activitats industrials sobre el sòl o sobre matèries primeres, com les canteres, els enderroc, la construcció, o simplement pel vent actuant sobre

productes emmagatzemats a l'aire lliure, encara que estudis en diferents ciutats han identificat els motors dels vehicles com la principal font de matèria particulada [6]. Les partícules sòlides contenen un gran nombre de substàncies adherides, com metalls pesants, i diferents compostos orgànics volàtils i semivolàtils, com hidrocarburs aromàtics policíclics. Les partícules de menor diàmetre ($PM_{2.5}$) representen la fracció més tòxica, ja que es dipositen en els pulmons, causant així danys en el teixit pulmonar i en la funció respiratòria [7].

Els metalls de transició presents a l'atmosfera, com Fe, Pb, Zn, Cu, Cr, V, Ni o Cd són coneguts per estar involucrats en la generació d'espècies reactives d'oxigen i radicals hidroxil. A més, aquests metalls ocasionen danys per l'oxidació d'importants biomolècules en els pulmons [8].

L'ozó és el principal constituent de la boira fotoquímica, els precursors del qual són els NO_x i els VOCs. És un gas incolor d'una característica olor picant, perceptible a 0.01 - 0.04 ppm, i amb una olor intensa i desagradable a nivells d'1 ppm. Els seus principals efectes són irritació dels ulls, tos, mal de cap, dolors en el pit, i a concentracions elevades, pot provocar inflamacions pulmonars. També és altament tòxic per a les plantes, provocant una disminució de la vegetació. Degut a les seves característiques corrosives, està relacionat amb danys en estructures urbanes, en especial, en la corrosió del cautxú. A més, a causa del transport atmosfèric, pot ser desplaçat a grans distàncies, donant lloc a concentracions elevades d'ozó en zones lliures de focus d'emissió de contaminants.

Les màximes concentracions d'ozó apareixen a l'estiu, degudes a la major radiació solar. La formació d'ozó requereix també el temps necessari per tal que es produeixin les reaccions químiques, i això fa que, en ocasions, les concentracions màximes d'ozó es trobin a quilòmetres dels llocs de generació dels seus precursors [4].

Per la seva banda, els nitrats de peroxiacil (PANs), el més comú dels quals és el nitrat de peroxiacetil, apareixen, també originats per la reactivitat fotoquímica dels

NO_x i els VOCs, com a contaminants secundaris en la boira fotoquímica. Són compostos tòxics i irritants a concentracions de tan sols pocs ppb, causant, a majors concentracions, danys importants a la vegetació. És coneguda, a més, l'activitat mutagènica dels seus derivats clorats, els quals poden representar un factor causant de càncer de pell.

Compostos orgànics volàtils

Un compost orgànic volàtil (VOC) és tot compost orgànic que tingui, a 293.15 K, una pressió de vapor mínima de 0.01 KPa, o una volatilitat equivalent en les condicions particulars d'ús [9]. Estan inclosos entre els contaminants principals de l'atmosfera, i representen una gran varietat d'espècies químiques, amb la característica principal que estan presents a l'aire a temperatura ambient. Així, el terme VOCs dona abast des del C₁ fins al C₂₀, i inclou tots els grups funcionals (alcohols, cetones, aldehids, èsters, èters...), els hidrocarburs halogenats, així com els compostos orgànics volàtils sofrats (sulfur de dimetil, sulfur de carboni, dimetil disulfur o mercaptans), els quals presenten una problemàtica olfactiva especial en determinats tipus d'atmosferes.

El Compendi per la Determinació de Compostos Orgànics Tòxics en l'Aire de l'Agència de Protecció Mediambiental dels Estats Units (USEPA) [10] presenta al voltant d'uns 70 VOCs susceptibles de ser analitzats, entre els quals hi ha, entre molts altres, hidrocarburs com l'*n*-pentà, el toluè o l'estirè, hidrocarburs halogenats com el diclorometà, el clorobenzè o el tricloroetilè, alcohols com l'etanol, l'isopropanol o l'*n*-butanol, èsters i èters com l'acetat de metil, el propilacetat o el metilacrilat, i aldehids i cetones com l'acetona, la ciclohexanona o el furfural.

Els VOCs estan presents en les emissions de la indústria química, com la fabricació de pintures i la refinació del petroli, si bé també poden aparèixer en les emissions naturals. Malgrat això, la font més important de VOCs en zones urbanes és el trànsit rodat. La variació diürna de benzè i toluè a Roma, mesurada el 1992 i 1993, suggereix que aquestes emissions en són la principal font [11]. Més del 30% del total

de VOCs emesos en zones urbanes és degut al trànsit rodat, però hi ha moltes altres fonts de VOCs a banda de la combustió, dintre de les quals, les més importants són l'ús de dissolvents, que, segons algunes fonts, és la causa del 25% del total de les emissions de VOCs, i les pèrdues per evaporació de la gasolina [3]. En la Figura I.1 es mostra una distribució aproximada dels VOCs en funció del seu origen [4].

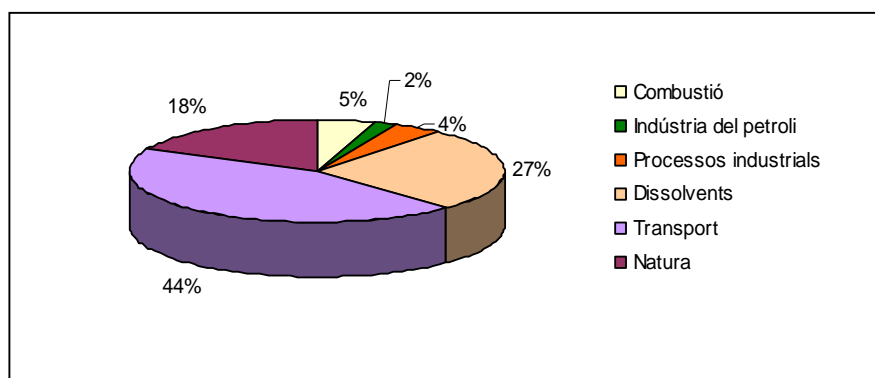


Figura I.1 Distribució dels VOCs segons el seu origen [4].

Juntament amb la llum solar i el monòxid de nitrogen, els VOCs són precursors de l'ozó, encara que no tots ells reaccionen en el mateix grau per produir la boira fotoquímica. En general, els resultats basats en les coeficients de reacció i l'oxidació del monòxid de nitrogen mostren que les olefines ramificades o de cadena recta a intervals de doble enllaç formen la classe més reactiva, seguida pels trialquilbenzens, tetralquilbenzens i les olefines amb dobles enllaços terminals (a excepció de l'etilè). El tercer lloc l'ocupen dialquilbenzens, aldehids i l'etilè. El toluè és menys reactiu que l'etilè, i els hidrocarburs parafínics, acetilè i benzè són menys reactius que el toluè [12].

Compostos orgànics semivolàtils

Els compostos orgànics semivolàtils representen un grup minoritari de contaminants atmosfèrics, també anomenats microcontaminants tòxics, que engloba diversos grups de compostos orgànics presents en l'atmosfera en molt petites concentracions, però que tenen efectes importants sobre la salut. Es poden trobar en fase vapor, o adherits a la superfície de les partícules, i inclouen grups de compostos de pes molecular elevat com els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), les dibenzodioxines i dibenzofurans policlorats (PCDD i PCDF) o els bifenils policlorats (PCBs), entre d'altres, i estan inclosos en el grup dels anomenats contaminants orgànics persistents (POPs). Aquests compostos tenen en comú que no es degraden fàcilment, i, per tant, romanen llarg temps en el medi. Arrossegats per les corrents atmosfèriques, poden viatjar grans distàncies. Finalment es dipositen en el sòl, contaminant l'aliment del bestiar, o en aigües superficials, contaminant directament els organismes aquàtics. Són bioacumulables, de forma que poden arribar a estar presents en els teixits d'aquests animals en concentracions molt més elevades que les del medi contaminat.

Els PAHs es formen durant la combustió incompleta del carbó, petroli, gasolina i altres substàncies orgàniques, com el tabac. Es troben generalment com una mescla de diversos PAHs. Afecten la reproducció dels éssers vius, la pell i al sistema immunitari, i d'alguns d'ells s'ha predit que són carcinogènics. Exemples d'aquests compostos són el fluorè, fenantrè, antracè, fluorantè o pirè [13, 14].

Les PCDD i PCDF es generen principalment mitjançant dues vies: processos de incineració o combustió de productes clorats, i processos industrials en els quals intervé el clor. Són molt tòxics a dosis extremadament petites. La 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina, la més coneguda i estudiada, està classificada com a carcinogènica en humans per l'Organització Mundial de la Salut (OMS) [3].

Els PCBs eren molt utilitzats com refrigerants i aïllants en equips elèctrics. Als Estats Units es van deixar de fabricar al 1977, degut a l'evidència de la seva

acumulació en el medi ambient i dels seus efectes nocius. Tot i això, estan presents en aparells antics, que poden deixar escapar petites quantitats de PCBs a l'aire quan s'escalfen amb el funcionament, o quan es retiren de l'ús. L'exposició a aquests compostos pot afectar al fetge i ocasionar alteracions a la pell. Determinats PCBs han estat classificats com a probables carcinogènics en humans per l'Agència de Protecció Mediambiental dels Estats Units (USEPA) [13].

D'entre tots els contaminants presents a l'atmosfera, l'USEPA [15] va elaborar una llista de contaminants tòxics de l'aire, o '*hazardous air pollutants*', que inclou 188 compostos que presenten importants efectes perjudicials sobre la salut, i entre els quals s'hi poden trobar compostos com el benzè, present en les gasolines, el percloroetilè, emès per processos de neteja en sec, el clorur de metilè, utilitzat com a dissolvent, dioxines, asbestos, o metalls com cadmi, mercuri, crom i compostos de plom.

El cicle de vida d'un contaminant en l'aire comporta normalment emissió, dispersió i transport, transformació química i finalment deposició en el sòl. Aquestes etapes, juntament amb la reactivitat química de cada contaminant, condicionen el seu temps de residència a l'atmosfera.

Així, la qualitat de l'aire està influenciada de forma molt important per la dispersió i transport dels contaminants emesos, i per tant, és necessari conèixer com afecten a les seves concentracions paràmetres com el vent, l'estabilitat atmosfèrica, o fins i tot la situació geogràfica [5].

En general les velocitats del vent baixes tenen com a resultat altes concentracions de contaminants, i a la inversa. A la pràctica, aquest plantejament és massa simplificat, i la concentració de contaminants, per exemple, en les àrees urbanes, en rares ocasions decreix amb la velocitat del vent tan ràpidament com es preveu. Per una altra banda, la direcció del vent en un punt no és dada suficient per identificar nivells alts de pol·lució, si aquests provenen de fonts diverses i distants.

L'estabilitat de l'atmosfera afecta de forma important les concentracions de contaminants. En una atmosfera inestable, hi ha ràpids moviments ascendants i descendents d'aire que ocasionen una ràpida dispersió dels contaminants. En canvi, en una atmosfera estable, amb poc gradient de temperatura, els moviments verticals són escassos, i fins i tot nuls, originant, en els casos de refredament de la capa inferior d'aire, una inversió en superfície. Les emissions queden atrapades en la capa invertida, i la concentració de contaminants augmenta. Un exemple d'aquesta situació és pot observar a la Figura I.2, on una situació d'inversió tèrmica en el Camp de Tarragona ocasiona un núvol de contaminants atrapats per sota de la capa d'inversió.



Figura I.2 Situació d'inversió tèrmica al Camp de Tarragona.

La situació geogràfica també és un factor important, i, per exemple, les ciutats situades en les valls són més susceptibles de patir inversions en superfície, ja que l'aire fred tendeix a quedar-s'hi, i les boires hi persisteixen més temps. Les ciutats situades a la costa estan exposades a la brisa del mar. La temperatura de la terra és més elevada que la de la superfície de l'aigua, i hi ha una circulació d'aire de mar cap a terra més fred que la capa superior, que provoca una situació d'inversió. Així, les ciutats amb emissions elevades tindran el problema agreujat, sobretot si estan rodejades de serralades o zones muntanyoses [3].

La deposició d'un contaminant representa el final del seu cicle a l'atmosfera. La velocitat i mecanisme de deposició depèn de cada contaminant i també de les diferents superfícies (aigua, sòl, gel...). La humitat del sòl és un factor també important, que generalment accelera el procés. En la deposició humida (arrossegament per la pluja o neu), la velocitat d'eliminació dependrà de la velocitat de caiguda de la pluja i de la solubilitat del contaminant en l'aigua. Aquest últim també serà un factor important en la deposició oculta (mescla del contaminant en gotes de boira, que es traslladen a terra). La deposició seca és més important en concentracions més elevades de contaminants i en el cas de les partícules sòlides, en què la mida de la partícula serà un factor fonamental. Així, les partícules sedimentables més grans de 150 μm de diàmetre cauen tan ràpidament que no es consideren contaminants de l'aire, ja que queden suspeses en ell durant un període de temps molt curt. En el cas oposat estan les partícules en suspensió de 0.1 a 1 μm , que s'eliminen molt lentament per deposició seca [5].

En nombrosos estudis d'anàlisi d'atmosfera contaminades s'han considerat les condicions meteorològiques i estacionals com una important font de variabilitat de les concentracions de contaminants, a més dels focus emissors dels mateixos. Per exemple, en la determinació de VOCs al voltant d'un complex petroquímic, Cetin *et al.* [16] investiguen l'efecte de paràmetres meteorològics com la velocitat i direcció del vent i la temperatura en les mesures realitzades. Troben en la temperatura i en la velocitat del vent l'explicació de fins el 60% de la variabilitat en les concentracions de VOCs, sent la resta atribuïda a altres factors com la direcció del vent o altres fonts d'emissió. Així mateix, troben variacions de tipus estacionals, sent l'estiu seguit de la tardor les èpoques de majors concentracions de VOCs. També poden determinar a partir de la direcció del vent i les mesures realitzades en diversos punts geogràfics, que la concentració de VOCs de la zona està afectada per les emissions del complex petroquímic. Lin *et al.* [17], que realitzen la determinació dels VOCs en una empresa petroquímica, també troben variabilitat en les mesures deguda a la velocitat del vent. A més, inclouen en els paràmetres meteorològics que afecten a la distribució de VOCs la humitat relativa i la radiació solar.

Les variacions estacionals, diàries i espaials són estudiats per Kalabokas *et al.* [18], que mesuren les concentracions d'hidrocarburs saturats i aromàtics al voltant d'una refineria, trobant una variació diürna important en la concentració dels hidrocarburs saturats, que mostra una bona correlació amb la temperatura, i que els suggereix que l'evaporació és la principal font d'emissió d'aquests compostos.

Per la seva banda, diferències en el transport dels contaminants són la principal causa de la variabilitat estacional observada per Wang *et al.* [19], en un treball on determinen hidrocarburs aromàtics en tres ciutats de Xina, en les quals les diferències entre les mesures realitzades a la tardor i a l'estiu, en similars condicions de velocitat del vent, són atribuïbles, més que a augments en les emissions d'aquests compostos, que en un clima subtropical no són molt importants, als canvis estacionals en el transport de les masses d'aire, que provenen de llocs diferents ja sigui a la tardor o a l'estiu.

I.1.1 Qualitat de l'aire

Ja en un informe del Consell Nacional de Seguretat dels Estats Units (NSC) del 1999 [20] es parlava que la qualitat de l'aire estava millorant, malgrat el creixement econòmic i l'augment de la població, gràcies a programes a nivell estatal i local que fomenten la prevenció de la contaminació. Els programes de transferència de tecnologia per a la reducció d'emanacions tòxiques i els canvis en les normatives referents a emissions han contribuït a la reducció de la contaminació atmosfèrica.

Però tot i aquesta millora general, encara hi ha, segons un recent informe de l'USEPA, molta població que viu en llocs on no s'aconsegueixen els estàndards de qualitat de l'aire, en el referent als seus contaminants principals.

Les tendències de la qualitat de l'aire vénen relacionades amb la utilització dels combustibles fòssils i amb un creixement del nombre de vehicles de transport, però a

la vegada, amb una tecnologia millorada per tal que tinguin menors emissions, i amb un control més estricte de les emissions industrials.

Actualment, moltes ciutats han implementat programes per a determinar els nivells de contaminació. En aquestes ciutats s'informa als ciutadans sobre la qualitat de l'aire. S'han fet esforços per realitzar controls de la contaminació atmosfèrica, mesurant la concentració de contaminants principals com el monòxid de carboni, els òxids de nitrogen, l'ozó, el diòxid de sofre i les partícules sòlides, en diversos llocs de tot el món. Al web està disponible la informació d'un nombre creixent d'aquests llocs, com per exemple de la ciutat de Londres [21] o Madrid [22]. La pàgina web *Air Quality in Europe*, creada en el marc del projecte *Common Information to European Air* (CITEAIR), un projecte interregional sorgit de la Unió Europea que es va iniciar al 2004, reuneix, presenta i compara dades de la qualitat de l'aire de diferents ciutats europees, i pretén ser un ajut en els esforços d'aquestes ciutats a l'hora de la planificació d'accions encaminades a establir valors límit i millorar la qualitat de l'aire. Hi participen ciutats com Amsterdam, Berlín, Brussel·les, Munic, Oslo, París, Praga, Roma, Rotterdam o Tolosa [23].

Als Estats Units, l'USEPA, juntament amb agències locals, ha desenvolupat el programa Air Now, que ofereix, a través del web, dades sobre la pol·lució de l'aire a temps real d'unes 300 ciutats de tot el país, informació sobre els seus efectes sobre la població i sobre el mediambient, i informació sobre les mesures de prevenció més adients [24]. Altres països que han establert programes de control i informació de la qualitat de l'aire són Xina, Taiwan, Índia, Japó, Austràlia, Canadà i Mèxic [24].

A Catalunya es va implantar la Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica (XVPCA), creada i coordinada pel Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya, a les dades de la qual també es pot accedir a través del web. És un sistema de detecció dels nivells d'immissió dels principals contaminants, l'objectiu principal del qual és vigilar la qualitat de l'aire a les diferents zones del territori, la seva evolució en el temps i la seva variació en funció de les condicions meteorològiques, per tal d'informar als ciutadans i adoptar les

mesures preventives i de sanejament més adients per la protecció i millora de la qualitat de l'aire.

La Xarxa té un total de 256 estacions manuals i 69 estacions automàtiques, distribuïdes en 99 municipis per tot Catalunya, així com 12 centres d'anàlisi. S'efectuen les determinacions dels contaminants principals següents: diòxid de carboni, diòxid de nitrogen, diòxid de sofre, ozó, partícules en suspensió PM₁₀ i partícules totals en suspensió (PST). El centre receptor i que informa dels resultats és el Departament de Medi Ambient i Habitatge, mitjançant la realització d'informes setmanals i anuals i comunicats de les incidències d'ozó.

L'Índex Català de la Qualitat de l'Aire (ICQA) informa de la qualitat global de l'aire, integrada en una sola xifra que pondera la concentració mesurada de cadascun dels contaminants a la qualitat global de l'aire. S'emet de forma diària i possibilita el seguiment de l'evolució de la qualitat de l'aire. Es calcula a partir de les dades de les estacions automàtiques de la XVPCA, i té en compte els nivells d'immissió dels contaminants determinats en ella, traduint a una mateixa escala, basada en els efectes sobre la salut, les concentracions de cada un d'ells. L'ICQA s'ha de interpretar com un indicador orientatiu de la qualitat de l'aire, adreçat especialment al públic general. Els valors de l'ICQA es poden consultar també a la pàgina web del Departament de Medi Ambient i Habitatge [4].

1.1.2 Legislació

La legislació en matèria de contaminació atmosfèrica té l'objectiu comú de preservar la qualitat de l'aire. Per una banda, estableix els instruments necessaris per tal de limitar les emissions a l'atmosfera d'agents contaminants, i per una altra, defineix uns valors de referència per als nivells de contaminació a l'aire ambient, o nivells d'immissió [4].

A) Legislació en matèria d'emissions

Fins al 1999, les emissions de diferents contaminants per a diferents activitats industrials estaven regulades pel Decret 833/1975 de 6 de febrer de l'Estat Espanyol [25], i no incloïa els VOCs. Aquest buit legal quedà compensat per a determinades instal·lacions amb l'entrada en vigor de la Directiva 1999/13/CE d'11 de març del Parlament Europeu [26], que fixa uns límits d'emissió de VOCs emesos per a un total de 15 activitats industrials relacionades amb la utilització de dissolvents.

Aquesta directiva estableix uns límits d'emissió per a la suma de VOCs totals. Està transposada a nivell estatal en el Reial Decret 117/2003 [9], que regula les emissions de VOCs degudes a l'ús de dissolvents orgànics en les determinades activitats afectades. A més, estableix l'obligació de reduir les seves emissions mitjançant l'aplicació d'un sistema de reducció (utilització de productes amb baix contingut de dissolvents o exempts de dissolvent, etc.).

El decret imposa valors límits d'emissió d'aquests compostos, tant en emissions confinades (valors de concentració en xemeneia, normalment expressats en massa de carboni total), com en emissions difoses o fugitives, que generalment es determinaran realitzant un balanç de matèria.

Aquest decret fa un tractament especial pels VOCs classificats com carcinogènics, mutàgens o tòxics per a la reproducció, on els valors límits assignats són de 2 mg m^{-3} , en el cas d'emissions de VOCs que tinguin assignades les frases de risc R45, R46, R49, R60 o R61 (veure Taula I.1), quan el cabdal màssic de la suma dels compostos sigui igual o superior a 10 g h^{-1} , i de 20 mg m^{-3} , en el cas de les emissions de VOCs halogenats que tinguin assignada la frase de risc R40, quan el cabdal màssic de la suma dels compostos sigui igual o superior a 100 g h^{-1} . En ambdós casos es refereix a la suma de les masses dels diferents compostos [9].

Taula I.1 Frases de risc [27].

Codi	Frase
R40	Possibilitat d'efectes irreversibles
R45	Pot causar càncer
R46	Pot causar alteracions genètiques hereditàries
R49	Pot causar càncer per inhalació
R60	Pot perjudicar la fertilitat
R61	Risc durant l'embaràs d'efectes adversos per al fetus

Al 2003 l'Estat Espanyol va aprovar el Programa Nacional de Reducció Progressiva d'Emissions Nacionals de determinats contaminants [28], a partir de la directiva 2001/81/CEE del Parlament Europeu [29]. Aquest programa estableix sostres nacionals per les emissions de VOCs totals, diòxid de sofre, òxids de nitrogen i amoníac, a aconseguir al 2010. En el cas dels VOCs, les emissions l'any 2010 s'hauran de reduir a 662 Kt, amb una reducció respecte les emissions de l'any 2000 d'un 57%.

B) Legislació en matèria d'immissions

Per fer la valoració de l'estat de la qualitat de l'aire, es comparen els valors mesurats en el territori amb els nivells de referència o valors límit (valor objectiu de la qualitat de l'aire) que estableix la legislació.

Actualment, a nivell estatal, existeix una situació transitòria en la qual conviuen els valors límits de la normativa prèvia a l'entrada en vigor del Reial Decret 1073/2002 [30], i els nous valors límits que fixa l'esmentat Reial Decret i els successius (Reial Decret 1796/2003 [31]). Aquests darrers són els que s'utilitzen per avaluar la qualitat de l'aire, però no poden ser una referència per prendre accions legals [4].

La Directiva 96/62/CE del Parlament Europeu [32] sobre gestió i avaluació de la qualitat de l'aire, transposada mitjançant el Reial Decret 1073/2002 a l'Estat Espanyol, és més exigent pel que fa a l'establiment de nivells màxims de qualitat de l'aire. Es defineix un marge de tolerància (MdT) que es va reduint amb el temps, a fi que la reducció dels valors límit sigui progressiva. El MdT se suma al valor límit, i aquesta suma és el valor que temporalment serveix com a referent per avaluar la qualitat de l'aire per a cada contaminant. Quan es deroguin definitivament els límits d'emissió fixats a l'anterior normativa, el MdT esdevindrà zero, i el valor límit és convertirà en el valor legal i únic per avaluar la qualitat de l'aire.

Els valors límit s'expressen en $\mu\text{g m}^{-3}$, a 293 K i 101.3 KPa. Els contaminants que contempla la normativa són el diòxid de sofre, diòxid de nitrogen, òxids de nitrogen, partícules en suspensió PM_{10} , plom, benzè i monòxid de carboni. El benzè és l'únic VOC que contempla la legislació actual en matèria d'emissions. Abans del Reial Decret 1073/2002 aquest contaminant no estava legislat. A partir del 30 d'octubre del 2002, el MdT pel benzè és de $5 \mu\text{g m}^{-3}$, i el seu valor límit és de $5 \mu\text{g m}^{-3}$. El valor de referència de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ resultant de la suma dels dos, s'ha anat reduint progressivament des de l'1 de gener del 2006 en $1 \mu\text{g m}^{-3}$ cada any, fins arribar al valor límit l'1 de gener del 2010 [4, 30, 32].

En el Reial Decret 1796/2003, de 26 de desembre, relatiu a l'ozó en l'aire ambient [31], s'estableixen a nivell estatal uns valors objectiu de concentració d'ozó, així com els llindars d'informació i d'alerta en cas de superació d'aquests valors límits. Per tal d'aconseguir aquests objectius, s'estableixen una sèrie de plans o programes, entre els quals figura l'avaluació de les concentracions d'ozó i dels seus precursors. L'annex VII del Reial Decret 1796/2003, a més d'establir la mesura de l'ozó i del diòxid de nitrogen, recomana efectuar la monitorització de 31 hidrocarburs, entre els quals hi figuren alcans (de l'età a l'octà), alquens (de l'etilè fins l'hexè), alquins (acetilè), benzè i alquilbenzens (toluè, etilbenzè, *m,p*-xilè, trimetilbenzens i formaldehid).

En la monitorització de l'ozó i dels seus precursors, el Reial decret 1796/2003 estableix a l'Estat Espanyol uns criteris per determinar la ubicació i el nombre mínim dels punts de mostreig per mesures contínues de l'ozó i de l'òxid de nitrogen. Pel que fa a l'anàlisi dels precursors de l'ozó, delega escollir el nombre i ubicació de les estacions a l'Administració competent, i distingeix entre estacions de mostreig urbanes, suburbanes, rurals i rurals remotes així com un nombre mínim de punts de mostreig per a la mesura.

Finalment, la Directiva 2004/107/CE del Parlament Europeu estableix límits per l'arsènic, el cadmi, el mercuri, el níquel i els hidrocarburs aromàtics policíclics en l'aire ambient, aquests últims representats per el valor objectiu del benzo[a]pirè, o concentració màxima durant un temps determinat en l'aire ambient, d'1 ng m⁻³, com a objectiu a assolir a partir del 31 de desembre del 2012 [33].

1.1.3 Nivells de contaminants orgànics a l'atmosfera

Es presenta a continuació la revisió d'alguns dels estudis publicats sobre els nivells dels contaminants orgànics atmosfèrics, els quals s'han subdividit en els treballs dedicats a l'estudi dels compostos orgànics volàtils i dels hidrocarburs aromàtics policíclics, ja que, d'entre els tres grups de compostos objectes d'estudi en aquesta tesi, són els que més dades presenten. Dades bibliogràfiques sobre els compostos orgànics sofrats es presenten en el Capítol II, en l'apartat dedicat a aquest grup de compostos.

Compostos orgànics volàtils

La determinació dels VOCs és una anàlisi típica quan es vol estudiar la pol·lució atmosfèrica. Però el tipus de VOCs presents i la seva concentració pot variar molt depenent de l'activitat existent en la zona estudiada. Així, podem distingir diferents tipus de zones d'especial interès a l'hora de conèixer els nivells d'immissió de VOCs: zones industrials, zones urbanes i zones concretes on la generació de males olors

és especialment problemàtica, com depuradores, incineradors, etc. Molts treballs dediquen especial interès a l'estudi d'atmosferes interiors dels edificis, ja siguin habitacles particulars, col·legis (ja que la contaminació afecta als nens de forma especial) o atmosferes de treball, condicionades per l'activitat industrial que s'hi du a terme, i com a mesura de prevenció de riscos per als treballadors. Malgrat això, i degut al tipus d'atmosferes objectes d'estudi en la present Tesi Doctoral, aquesta revisió es centrarà en monitoritzacions d'atmosferes exteriors urbanes i industrials.

A les zones urbanes, on la font principal de pol·lució és el trànsit rodat, cal afegir-hi en ocasions la pol·lució generada per la indústria dels voltants. Així, a les zones urbanes, la qualitat de l'aire pot estar afectada també per les activitats industrials de zones properes, depenent de la distància a la qual estan situades, i de la intervenció determinant dels factors meteorològics. L'anàlisi de l'aire d'aquestes àrees és important a l'hora d'identificar el paper dels VOCs en la generació de símptomes aguts d'irritació [18].

La mesura *on-line* de 62 VOCs va permetre a Navazo *et al.* [34] obtenir dades sobre els nivells d'aquests compostos en àrees de Bilbao influenciades per emissions urbanes i industrials. Les concentracions mitjanes de BTEX van ser de 1.2, 6.3, 1.0, 3.3 i 0.9 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivament, pel benzè, toluè, etilbenzè, *m,p*-xilè i *o*-xilè. La contribució dels compostos aromàtics va ser del 39%, mentre que les parafines i les olefines van contribuir en un 44 i un 16%, i els compostos clorats, en un 1%. Fernández-Villarrenaga *et al.* [35] van realitzar el mostreig d'un total de 120 mostres l'hivern del 2000 a A Corunya, a les quals van determinar 46 VOCs. L'aire va ser ric en BTEX, especialment en toluè, amb una mitjana de 14.7 $\mu\text{g m}^{-3}$, encara que també troben altes concentracions d'1,4-diclorobenzè, amb una mitjana de 5.9 $\mu\text{g m}^{-3}$. Els mateixos autors realitzen també l'estudi de 42 VOCs en un carrer de la mateixa ciutat on s'ha instal·lat una estació de gas, durant l'hivern del 2000. Mentre que un dels compostos més abundants és l'1,4-diclorobenzè, amb una mitjana de 10.2 $\mu\text{g m}^{-3}$, les concentracions de benzè, toluè, etilbenzè, *m,p*-xilè i *o*-xilè són, respectivament, de 2.7, 17.3, 2.4, 3.6 i 2 $\mu\text{g m}^{-3}$ i troben una influència de l'estació de gas respecte mesures efectuades abans de la seva instal·lació [36]. Concentracions

més elevades van ser mesurades en àrees urbanes i suburbanes de Madrid per Bomboí *et al.* [37], trobant que els compostos majoritaris eren toluè i *p*-xilè, amb concentracions d'entre 4.1 i 95.9 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel primer, i d'entre 2.1 i 68.8 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel segon. Baroja *et al.* [38], per la seva banda, monitoritzen un total de 42 VOCs a Vitoria, ciutat que presenta una intensitat de trànsit mitjana, entre els anys 1999 i 2000. Troben concentracions mitjanes de benzè i toluè de, respectivament, 4.1 i 23.4 $\mu\text{g m}^{-3}$, representant els BTEX més del 72% del total de VOCs.

Alguns estudis realitzats en els últims anys a ciutats europees són els presentats per O'Donoghue *et al.* [39], els quals van realitzar la monitorització d'hidrocarburs de C_2 a C_6 a tres punts del centre de Dublín, per tal d'obtenir una estimació dels nivells de d'aquests compostos en la ciutat. Troben mitjanes de concentració de benzè d'entre 0.5 i 1.6 $\mu\text{g m}^{-3}$, mentre que les d'*i*-pentà van ser d'entre 1.6 i 4.3 $\mu\text{g m}^{-3}$. La composició de l'aire a la localitat de Wuppertal, Alemanya, va ser estudiada per Niedojadlo *et al.* [40], els quals van monitoritzar els hidrocarburs de C_3 a C_{10} i els compostos oxigenats de C_1 a C_6 . Observen que els contaminants deguts al trànsit determinen els nivells d'aquests compostos, estimant que la contribució deguda a la utilització de solvents és d'aproximadament un 23%. Les concentracions mitjanes de BTEX són de 3.1, 11.4, 2.3, 4.1 i 1.2 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivament, per al benzè, toluè, etilbenzè, *m,p*-xilè i *o*-xilè, encara que entre les concentracions més elevades hi ha les d'acetat de butil, acetona, *i*-pentà i *n*-pentà, amb concentracions mitjanes de 14.6, 4.2, 3.5 i 3.2 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivament. A Roma, Brocco *et al.* [11] troben que la distribució mitjana de benzè i de toluè és, respectivament, d'un 12.6% i d'un 35.4%, amb unes concentracions anuals situades entre 128 i 138 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel primer, i entre 40 i 47 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel segon.

Valors de BTEX molt més elevats van ser mesurats per Papadopoulos *et al.* [41], a Atenes. Les mitjanes diàries de toluè van ser de 96 a 329 $\mu\text{g m}^{-3}$ en una zona amb trànsit, i de 55 a 190 $\mu\text{g m}^{-3}$ en una zona restringida al trànsit. Les concentracions mitjanes de benzè van ser de 31 $\mu\text{g m}^{-3}$ en la zona amb trànsit, i de 9 $\mu\text{g m}^{-3}$ en la zona sense trànsit, excedint el valor límit mitjà anual de 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ proposat per la

Unió Europea per a aquest compost. Observen una disminució en la concentració de VOCs d'un 50% en les zones amb restricció de trànsit. Yassaa *et al.* [42] troben en l'atmosfera urbana d'Algèria que els BTEX hi són presents de forma important, amb el benzè i toluè com a contaminants majoritaris, ja que integren el 15% i el 21%, respectivament, del total. Els hidrocarburs alifàtics hi són presents en menors concentracions.

Pankow *et al.* [43] mesuren un total de 87 VOCs en diverses zones de New Jersey. Troben increments de diclorometà, metil-terc-butilèter, benzè i toluè en les zones amb més densitat de trànsit, amb concentracions de toluè d'entre 0.8 i 2.6 $\mu\text{g m}^{-3}$. Martins *et al.* [44] monitoritzen, entre els anys 2002 i 2003, aldehids i BTEX en una àrea urbana de Rio de Janeiro, trobant mitjanes de les concentracions de benzè, toluè, etilbenzè, *m,p*-xilè i *o*-xilè d'1.1, 4.8, 3.6, 10.4 i 3.0 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivament. Canvis en la composició de la gasolina poden explicar les menors concentracions de benzè i toluè, i les concentracions similars d'etilbenzè i xilens, respecte les mesures l'any 1996.

Un fet particular en els darrers anys ha estat l'aparició d'un gran nombre de treballs dedicats a la monitorització de la contaminació atmosfèrica en països asiàtics, on el gran desenvolupament experimentat en els últims temps està contribuint a la implementació d'esforços destinats, si més no, al coneixement de les característiques d'aquest tipus de pol·lució que, com és ben sabut, representa un greu problema en les grans ciutats d'aquesta part del planeta.

Per exemple, L. Zhao *et al.* [45] estudien l'atmosfera de carrers de diverses ciutats asiàtiques, on, encara que el nombre d'automòbils està creixent en els últims anys, un baix percentatge de població (menys del 18% a Guangzhou, per exemple) utilitza vehicles amb motor, i la major part dels ciutadans utilitzen la bicicleta o bé es traslladen a peu. Tot i que detecten VOCs alifàtics i aromàtics, se centren en els VOCs aromàtics i els clorats. Quant als aromàtics, troben que el més abundant és el toluè, amb concentracions compreses entre 13 i 158 $\mu\text{g m}^{-3}$, seguit del benzè, que està present a nivells entre 8 i 120 $\mu\text{g m}^{-3}$. Pel que fa als VOCs clorats, determinen

tetraclorur de carboni, tricloroetè i tetracloroetè en concentracions mitjanes de 4.8, 4.5 i 5.1 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivament.

En un altre estudi realitzat en tres grans ciutats al sud de Xina, s'observen intervals de concentració de 20 a 52 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel benzè, de 39 a 86 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel toluè, de 3 a 18 $\mu\text{g m}^{-3}$ per l'etilbenzè i de 14 a 96 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel xilè. La correlació entre les concentracions dels BTEX indica que, a la ciutat de Macau, aquests són generats predominantment pel trànsit, mentre que, a Guangzhou, el benzè té altres fonts a més de les emissions dels vehicles, el mateix que succeeix a Nanhai amb el benzè i el toluè [19].

Alguns treballs s'han centrat en la mesura de VOCs al voltant de zones urbanes i industrials, com per exemple, Cetin *et al.* [16], que realitzen una monitorització a Izmir (Turquia), trobant que les concentracions de VOCs al voltant de un complex petroquímic i una refineria de petroli són de 4 a 20 vegades superiors a les d'una àrea suburbana de la mateixa ciutat. Els principals VOCs trobats són el diclorur d'etilè, un additiu de la gasolina sense plom utilitzat en el refinament del petroli i producte del procés de fabricació del clorur de vinil, activitat que es desenvolupa en aquest complex petroquímic.

Srivastava *et al.* [46] van realitzar un estudi en diversos tipus d'atmosferes a Delhi. En les atmosferes industrials, amb indústries no químiques, troben un total de VOCs de 174 a 656 $\mu\text{g m}^{-3}$, mentre que en àrees urbanes amb forta afluència de trànsit troben de 240 fins a 733 $\mu\text{g m}^{-3}$, i en àrees residencials, d'1 a 160 $\mu\text{g m}^{-3}$. Relacionen la generació de VOCs amb la combustió de maquinària dièsel. Els VOCs constitueixen un alt percentatge del total de contaminants tòxics (del 87% al 99% en les diferents àrees industrials estudiades). El compost predominant en totes les zones industrials analitzades és el benzè, mentre que en àrees d'intens trànsit, varia depenent de la zona, sent el toluè, l'etilbenzè i, en alguna zona el benzè, els VOCs predominants.

Hidrocarburs aromàtics policíclics

Pel que fa a la contaminació deguda als hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), diversos estudis han proporcionat dades sobre els nivells d'aquests compostos en diferents ciutats arreu del món, com Park *et al.* [47], els quals realitzen una monitorització de 16 PAHs a Seül, Corea, prop d'una zona amb molta densitat de trànsit, trobant una concentració mitjana de PAHs de $89.3 \pm 74.3 \text{ ng m}^{-3}$, i Mandalakis *et al.* [48], que mesuren 20 PAHs en tres llocs urbans i un lloc coster a Atenes, Grècia, trobant concentracions d'entre 3.5 i 26.0 ng m^{-3} en la fase gas, i d'entre 1.5 i 5.0 ng m^{-3} en la fase particulada. En un altre estudi, Sitaras *et al.* [14] monitoritzen 7 PAHs en el centre d'aquesta ciutat, obtenint mitjanes de concentracions individuals en la fase gas d'entre 7.2 i 112.0 ng m^{-3} , mentre que a la fase particulada, les concentracions mitjanes varien entre 0.2 i 33.4 ng m^{-3} . Concentracions en ambdues fases, en general, menors que les trobades en aquests estudis, són les mesurades per Lim *et al.* [49] en una zona urbana, una estació d'autobusos, una àrea industrial i un punt prop d'una intersecció de carreteres, a Brisbane, Austràlia, amb mitjanes compreses entre 0.4 i 19.7 ng m^{-3} de PAHs totals.

Bi *et al.* [50] van estudiar els nivells de 37 PAHs en una zona residencial de Guangzhou, Xina, amb gran densitat de trànsit, a dues altituds: a nivell de terra i a 25 metres d'alçada, trobant que amb l'alçada disminuïa la concentració de PAHs. Troben, a més, un predomini de fenantrè, fluorantè i pirè a totes les mostres, i una major contribució de PAHs a la fase gasosa, d'entre un 55% a un 91%. A la mateixa ciutat de Xina, Duan *et al.* [51] estudien la distribució de 16 PAHs en les partícules, realitzant mostreigs en diferents llocs i trobant concentracions totals de PAHs en matèria particulada d'entre 32.4 i 153.7 ng m^{-3} en llocs urbans. Sharma *et al.* [52] també mesuren 16 PAHs en matèria particulada en un punt urbà situat a Nova Delhi, Índia, rodejat de vies amb gran volum de trànsit, obtenint una concentració mitjana anual de $668 \pm 399 \text{ ng m}^{-3}$ l'any 2002, i de $672 \pm 388 \text{ ng m}^{-3}$ l'any 2003.

L'estudi realitzat per Cincinelli *et al.* [53] en una zona industrial de Prato, Itàlia, amb alt volum de trànsit, i prop d'una planta de tractament d'aigües residuals que compta

amb una planta incineradora de fangs, troba una concentració mitjana total de PAHs de 59.4 ng m^{-3} , amb un predomini dels compostos més volàtils, i, en particular, del fenantrè com a compost més abundant, representant un 36% del total de PAHs. Tasdemir *et al.* [54] observen a Bursa, Turquia, a l'igual que els altres treballs, una contribució majoritària dels compostos presents a la fase gas, que constitueixen un 90% del total de PAHs. El treball realitzat per Ravindra *et al.* [55] en diferents punts de Flanders, Bèlgica, mostra unes mitjanes anuals d'entre 17 ng m^{-3} , en una zona rural, i 114 ng m^{-3} , prop d'una àrea industrial i un port petrolier, trobant una significativa relació entre les concentracions de PAHs mesurades en una zona i l'activitat que s'hi desenvolupa.

I.2 DETERMINACIÓ DE CONTAMINANTS ORGÀNICS
EN MOSTRES D'AIRE

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

La determinació de compostos orgànics en mostres d'aire és generalment un procés laboriós amb diferents etapes. Els mètodes analítics per a la determinació dels compostos orgànics en mostres d'aire afronten tres reptes bàsics: la necessitat de detectar concentracions molt baixes, el tractament de la mostra abans de l'anàlisi instrumental i la necessitat de patrons i mostres de referència que continguin els analits d'interès a concentracions comparables amb les de les mostres reals, per tal de calibrar els instruments i validar els mètodes.

Degut a que els objectius d'aquesta Tesi Doctoral han estat el desenvolupament de mètodes d'anàlisi i la posterior monitorització de compostos orgànics en mostres d'aire ambiental, s'ha considerat apropiada la realització d'una revisió general de les tècniques analítiques més utilitzades en l'anàlisi de mostres d'aire, incloent tant les tècniques de mostreig i preconcentració d'aire, així com les tècniques d'extracció i les tècniques instrumentals més utilitzades en la bibliografia. Es fa també un especial esment d'algunes de les tècniques, tant de mostreig i preconcentració com instrumentals, aplicades a l'anàlisi en línia o a temps real, les quals són cada cop més requerides per al control de la contaminació atmosfèrica. D'aquesta revisió se n'ha elaborat un article científic, el qual, per tal de no aportar informació duplicada, es presenta, en el seu format corresponent, a l'Annex I.

1.2.1 Mostreig i preconcentració

L'aire és un sistema complex i heterogeni, el qual es troba contínuament evolucionant en el temps i l'espai, i que està influenciat per les condicions atmosfèriques de difusió i reactivitat, i per les condicions geogràfiques. Així, en l'anàlisi de mostres d'aire, el mostreig i preconcentració dels analits és un pas important, del qual en depèn la representativitat de la mostra, evitant variacions en la seva composició, i sent a la vegada el més simple possible per tal de permetre el mostreig de camp. A més, els baixos nivells als quals s'hi troben la majoria de contaminants orgànics, fa necessari efectuar un enriquiment de les mostres, per tal d'assolir uns menors límits de detecció.

La selecció apropiada del mètode o combinació de mètodes de mostreig i preconcentració dependrà, entre d'altres, dels següents aspectes: els compostos d'interès, l'interval de concentracions esperat, l'exactitud i precisió a les quals es vol arribar, el tipus d'informació requerida (nivells puntuals, mitjana en el temps, o dades en temps real), la facilitat de transport del sistema, i naturalment, el cost.

Les tècniques més comunes per al mostreig i preconcentració de compostos orgànics en mostres d'aire són el mostreig d'aire en contenidors especials i l'enriquiment mitjançant atrapament en sorbents sòlids. A més, en els últims anys, s'han realitzat molts esforços per aconseguir millorar els mètodes d'anàlisi en línia, els quals ofereixen dades a temps real, a més de ser tècniques molt útils que proporcionen resultats ràpids dels nivells de pol·lució atmosfèrica. Així, es contempla també en aquesta secció l'aplicació de l'atrapament en sorbents sòlids a l'anàlisi *on-line*, com així mateix altres tècniques que han estat aplicades a la monitorització *on-line* de l'aire, com l'adsorció en sorbents *on-line*, o l'extracció amb membrana.

1.2.1.1 Mostreig d'aire en contenidors

La recollida de mostres d'aire en contenidors és el mètode més simple per al mostreig d'aire. Les mostres recollides són posteriorment analitzades normalment mitjançant cromatografia de gasos, habitualment en combinació amb algun pas de preconcentració intermedi. Aquesta tècnica presenta alguns avantatges respecte altres mètodes, com el fet que es recull la mostra original, els analits no presenten volum de ruptura, es disposa d'alíquotes per a múltiples anàlisis, i es poden obtenir mostres al llarg del temps, mitjançant la utilització de bombes amb flux controlat.

Existeixen diferents tipus de contenidors per al mostreig d'aire, com xeringues per gasos, bulbs de vidre, bosses de plàstic o contenidors metàl·lics o *canisters*. Els més utilitzats són les bosses de plàstic i els contenidors metàl·lics [56, 57], que es poden veure, juntament amb bulbs de vidre, a la Figura 1.3. L'USEPA va adoptar dos mètodes de mostreig amb contenidors per a la determinació de compostos orgànics volàtils (TO-14A [58] i TO-15 [59], que inclou compostos polars). Aquest mètode de

mostreig ha estat extensament utilitzat per a la monitorització de compostos tòxics en aire [39, 60-73].

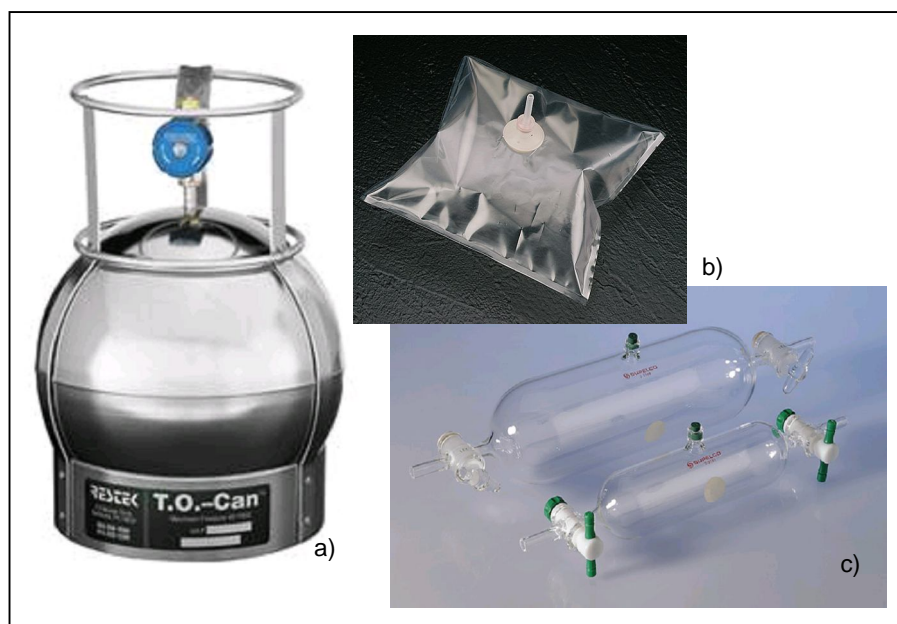


Figura 1.3 Diferents tipus de contenidors: a) canister d'acer inoxidable de Restek, b) bossa de material polimèric i c) bulbs de vidre per al mostreig de gas, ambdós de Supelco.

Les bosses de plàstic, tals com Tedlar, Teflon o Tedlar aluminitzat són simples d'utilitzar, econòmiques, i estan disponibles en diferents mides, normalment de 500 ml fins a 100 l de volum. Poden ser reutilitzades després de ser netejades repetides vegades amb nitrogen o aire d'elevada puresa. Malgrat això, un inconvenient de la utilització de bosses Tedlar és que els compostos no són estables durant períodes superiors a 24-48 hores [57]. Algunes bosses també són permeables a certs compostos, observant-se pèrdues de quantitats significatives de mostra després de períodes d'emmagatzematge prolongats [74]. A més, les bosses Tedlar poden permetre la difusió de la humitat en el cas de l'existència de nivells d'humitat diferents dins i fora de la bossa. Per tal d'evitar-ho, s'han dissenyat bosses Tedlar de doble capa, que limiten l'impacte de la humitat exterior en mostres amb baix nivell

d'humitat, millorada mitjançant l'addició d'un agent dessecant entre els dos films [75]. Diversos autors han aportat estudis sobre l'efecte de la humitat en l'estabilitat dels VOCs en l'interior de bosses Tedlar [76, 77].

A diferència de les bosses de plàstic, el principal inconvenient de la utilització de contenidors metàl·lics és el cost inicial. Aquesta metodologia per al mostreig d'aire ha estat recentment revisada per Wang *et al.* [78]. Els contenidors metàl·lics requereixen un tractament per tal de minimitzar la reactivitat de la superfície interna, que pot consistir en el recobriment de la superfície interna del contenidor amb una capa d'òxid de crom-níquel pur (passivització anomenada Summa) o de sílice fosa lligada químicament. Abans del seu ús, els contenidors metàl·lics han de ser acuradament netejats i buidats per tal d'evitar contaminacions [56, 57, 59, 74].

Les mostres poden ser recollides de dues formes: mostreig puntual o durant un cert temps. Poden, a més, ser captades sota pressió negativa (passivament) o pressuritzat amb bomba (activament), fet que permet la pressurització de l'aire, i, per tant, la recollida d'un major volum de mostra, no representant el volum del contenidor una limitació. Malgrat això, la utilització de bombes pot representar una font de contaminació i de fuites d'aire [56, 69, 74]. La utilització de contenidors metàl·lics pressuritzats i amb pressions sub-atmosfèriques està descrit en el mètode TO-14A [58].

En el mostreig d'aire en contenidors, la preconcentració dels compostos d'interès és un pas intermediari necessari abans de l'anàlisi. Per a dur-ho a terme, s'utilitza tant l'atrapament criogènic com l'atrapament en sorbents sòlids [56, 57, 74, 78]. El mètode TO-14A [58] i TO-15 [59] estableixen la utilització d'una trampa criogènica, i, per exemple, Chang *et al.* [65] transferia alíquotes de mostres recollides en contenidors metàl·lics a una trampa criogènica empaquetada amb petites boles de vidre, refredada a -170°C . Escalfant la trampa a 80°C , els compostos atrapats eren conduïts, mitjançant un flux d'heli, a la columna cromatogràfica. Tolnai *et al.* [64] va utilitzar per a la mateixa fi una trampa de sorbent, empaquetada amb Carbosieve S-

III, Carbotrap i Carbotrap C, refredada a -80°C , i escalfada per a la desorció i injecció dels analits a la columna.

La microextracció en fase sòlida (SPME) també ha estat utilitzada per tal de preconcentrar els analits de mostres recollides en contenidors de diferents tipus [76, 79, 80] i, per exemple, Mangani *et al.* [81] va utilitzar SPME a baixa temperatura, per tal de preconcentrar compostos presents en mostres d'aire recollides en contenidors metàl·lics.

Un important repte és l'eliminació de l'aigua de la mostra. Mentre que en el cas de contenidors metàl·lics passivitzats mitjançant el tractament Summa la humitat de la mostra representa ser un avantatge, ja que millora l'estabilitat dels compostos, aquesta també pot interferir en les posteriors tècniques analítiques. Alguns problemes relacionats amb la humitat en les mostres d'aire són les pèrdues dels compostos d'interès en l'aigua condensada, l'obstrucció de trampes criogèniques a causa de la formació de gel, la variabilitat del temps de retenció en la cromatografia de gasos a causa de la saturació i danys en la fase estacionària, i la deterioració de la font d'ions de l'espectròmetre de masses a causa de la ionització de l'aigua.

Les tècniques bàsiques per tal d'eliminar el vapor d'aigua de les mostres d'aire inclouen agents dessecants, adsorbents, criocondensació i permeació [78, 82]. Alguns dels agents dessecants més emprats són $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, MgCO_3 , CaCl_2 , LiCl and K_2CO_3 . Cal que l'agent dessecant no ocasioni contaminació ni pèrdua de compostos. Els adsorbents utilitzats per assecat mostres d'aire són sílica gel, Al_2O_3 i Zeolites, encara que els compostos més polars i de major pes molecular poden sofrir adsorció irreversible juntament amb l'aigua. En aquest cas s'aplica temperatura a la trampa per tal de desorbir els compostos atrapats. La criocondensació s'efectua mitjançant el pas del flux de mostra d'aire a través d'una trampa refredada (-80°C), per tal d'aconseguir la condensació física de l'aigua. També es poden utilitzar condensadors dissenyats especialment, a moderades temperatures subambient (-10°C) amb petites boles de vidre. L'assecat mitjançant permeació es du a terme passant el flux de mostra a través d'un tub de Nafion, un copolímer iònic de

tetrafluoroetilè (Teflon) i àcid fluorosulfònic [83]. L'aigua difon a través del tub cap a la superfície externa, on s'evapora, en un procés altament selectiu que evita la contaminació de la mostra i les pèrdues d'analits [1, 56, 78, 82]. El mètode TO-14A proposa la utilització d'un tub de Nafion com a mètode d'eliminació de l'aigua. A la Figura 1.4 es mostren esquemes de diverses configuracions abans esmentades.

La influència de l'ozó en el mostreig i emmagatzematge de mostres d'aire en contenidors metàl·lics ha estat estudiada per Palluau *et al.* [84], els quals van observar un decreixement de la concentració d'alguns compostos orgànics amb grups vinil, com l'etilè i el propè, en presència d'ozó. Els reactius químics més utilitzats per tal d'eliminar l'ozó són el NaCO_3 , el Na_2SO_3 , el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i el KI [78, 83].

1.2.1.2 Enriquiment en adsorbents sòlids

L'enriquiment en adsorbents sòlids representa una tècnica senzilla i molt utilitzada, que combina preconcentració i mostreig en un sol pas, ja sigui mitjançant mostreig actiu o passiu, i és una tècnica àmpliament establerta per a la monitorització de compostos orgànics volàtils en aire [83, 85].

A) Mètodes Actius

El mostreig actiu es du a terme mitjançant el bombeig d'un volum d'aire definit a través del sorbent sòlid, en el qual els analits són retinguts. El mostreig actiu en sorbents sòlids és l'opció més versàtil, i diferents mètodes oficials es basen en aquesta tècnica, com EPA TO-17, ASTM D-6196-97, NIOSH 2549 i 1501 o UNE-EN 14462-1 i 2. Les característiques dels tubs de sorbent estàndards són: 8.9 cm de llargada i 0.64 cm de diàmetre extern (que permeten mostrejar de forma eficient a fluxos de 10 a 200 ml min⁻¹) [10]. A la Figura 1.5 es mostren diferents tipus de tubs comercials per al mostreig actiu, entre els quals es troben els tubs d'acer inoxidable i de vidre per desorció tèrmica, que estableix, per exemple, el mètode EPA TO-17, i els tubs per desorció amb solvent que estableix, per exemple, el mètode NIOSH

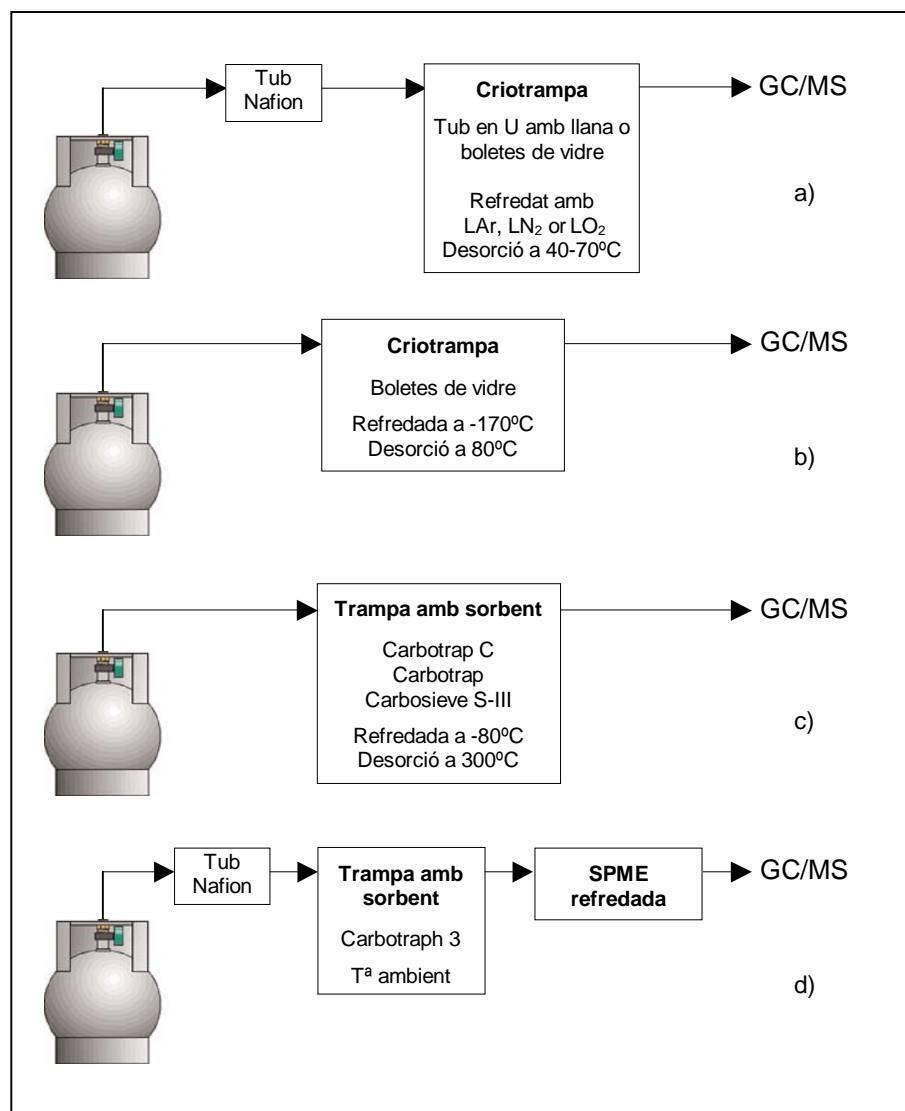


Figura I.4 Exemples de diferents configuracions utilitzades en sistemes d'atrapament de compostos orgànics volàtils en aire recollit en contenidors, incloent a) l'establert per el mètode TO-14A de la USEPA [58], i els utilitzats per b) Chang *et al.* (2003) [65], c) Tolnai *et al.* (2000) [64] i d) Mangani *et al.* (2003) [81]. Els dispositius en negreta són les tècniques de preconcentració utilitzades en cada una de les configuracions.

1501, mentre que a la Figura I.6 es mostra l'esquema intern d'un tub amb sorbent per desorció tèrmica. En el mostreig actiu els fluxos poden variar de 10 fins a 1000 ml min⁻¹, preconcentrant volums de mostra de 0.1 fins 1000 litres [74].

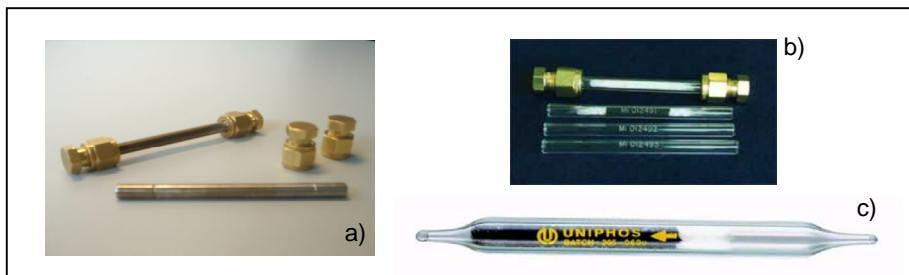


Figura I.5 Tubs amb sorbent a) per desorció tèrmica d'acer inoxidable, b) per desorció tèrmica de vidre, ambdós de la casa Markes International Limited i c) per desorció amb solvent, de DOD Technologies, Inc.

Diversos autors utilitzen tubs amb un sol sorbent per a la monitorització d'alguns VOCs en aire, com Rao *et al.* [86], els quals van determinar benzè en una atmosfera de treball i en aire ambiental utilitzant carbó de closca de coco activat, basant-se en el mètode ASTM D3686. Altres autors han utilitzat altres sorbents basats en carbó per a la determinació de VOCs [16, 44, 87, 88]. El Tenax ha estat també molt utilitzat per la monitorització d'aire [38, 41, 89, 90] i, per exemple, Kalabokas *et al.* [18] van determinar hidrocarburs aromàtics i saturats en aire mitjançant mostreig actiu en tubs de Tenax TA.

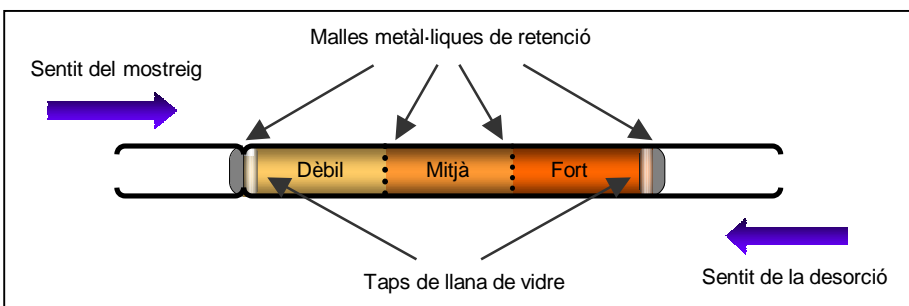


Figura I.6 Esquema d'un tub estàndard multisorbent per desorció tèrmica.

Tanmateix, si els analits d'interès presenten un ampli interval de volatilitats, la utilització de més d'un sorbent amb diferents forces d'adsorció en el mateix tub és l'opció més adient. En aquest cas, cal ordenar-los en el tub per ordre de força d'adsorció, i efectuar el mostreig en el sentit de més dèbil a més fort, per tal d'evitar que els compostos menys volàtils quedin irreversiblement retinguts en el sorbent més fort. Si la tècnica de desorció utilitzada és la desorció tèrmica, el sentit de desorció ha de ser l'oposat, tal i com s'indica a la Figura I.6.

Una combinació de sorbents molt utilitzada és Tenax, Carbopack B/Carbograph 1 i Sphero carb/Carboxen 1000. Malgrat això, els sorbents basats en carbó no són completament inerts, i alguns analits làbils, com els compostos de sofre, poden ser degradats [56]. Hallama *et al.* [91] van utilitzar una combinació de Carbopack B i Carbosieve SIII per al mostreig actiu d'èsters, alcohols i cetones, i Carboxen 569 i Carbosieve SII per aldehids. Kuntasal *et al.* [92] utilitzen Tenax TA i Carbopack X per a preconcentrar 102 VOCs en un interval de volatilitats de C₅ a C₁₂. Tubs amb Carbotrap, Carbopack X i Carboxen 569 van ser utilitzats per Ribes *et al.* [93] per tal d'atrapar, entre d'altres compostos, isocianats, isocianato- i isotiocianatociclohexà.

Depenent del volum de mostreig i de la sensibilitat de la tècnica analítica emprada, els límits de detecció poden ser de sub-ppb_v en mostreig actiu. Per aquesta raó, és la tècnica més utilitzada en aplicacions mediambientals. Malgrat això, també s'utilitza en atmosferes d'interiors d'edificis, com per exemple Wu *et al.* [94, 95], els quals determinen VOCs en atmosferes de treball utilitzant tubs multisorbent amb Carbopack B, Carbopack C i Carbosieve SIII, i posterior desorció tèrmica, obtenint recuperacions superiors al 96.2% i límits de detecció d'entre 0.38 i 0.78 ppb_v, amb un volum de mostreig d'1 litre.

Un altre exemple és el de Pankow *et al.* [43], els quals van determinar un grup de 87 compostos, incloent-hi alcans i alquens halogenats, èters, alcohols, nitrils, èsters, cetones i compostos fenòlics i sofrats, mitjançant mostreig d'un volum de 1.5 litres d'aire per a determinar els 8 compostos més volàtils, i 5 litres per a la resta, utilitzant Carbotrap B i Carboxen 1000 en diferents proporcions per cada cas. Mitjançant

anàlisi per cromatografia de gasos i espectrometria de masses, la majoria de límits de detecció van estar compresos entre 0.02 i 0.06 ppb_v, observant també una alta estabilitat dels analits en els sorbents i excel·lents recuperacions (superiors al 90%) per a la majoria de compostos. Zhu *et al.* [96] també van utilitzar aquesta combinació de sorbents per la determinació de VOCs en atmosferes de l'interior i l'exterior d'edificis en àrees residencials.

El volum de ruptura està definit com el volum de mostra que causa que un determinat compost migri a través d'un adsorbent determinat a una temperatura específica. En un ampli interval de fluxos, el volum de ruptura és independent del flux de mostreig [97]. Malgrat això, el volum de ruptura depèn de l'analit en particular, de la seva concentració, de la presència d'altres espècies en l'atmosfera, de la temperatura i humitat de l'aire i, naturalment, del tipus de sorbent [98]. El volum de ruptura pot ser mesurat de forma experimental mitjançant diferents mètodes, tots ells descrits a la bibliografia [10, 99-101]. El volum de mostreig segur està definit com la meitat del volum de ruptura [10], i s'aplica per tal d'evitar riscos de pèrdua d'analits degut a la superació d'aquest últim. Així, per compostos de baix pes molecular, es va observar que els volums de ruptura eren més elevats amb Tenax GR que en Tenax TA o Tenax GC [102]. Martín *et al.* [103] van estudiar la utilització de Carboxen per a la determinació de benzè, toluè i *o*-xilè, conclouent que aquest sorbent es mostrava particularment adequat per grans volums de mostreig (100 litres a un flux de 10 ml min⁻¹), sent el volum de mostreig segur de quasi bé dues ordres de magnitud major que els mostrats per Tenax GR, Chromosorb 106, Carboxen B i Carbotrap.

Les interferències de l'ozó poden originar pèrdues significants d'analits, especialment dels compostos insaturats. A més, aquest efecte està influenciat per l'adsorbent utilitzat en el mostreig, i, així com en el cas de sorbents basats en carbó no s'han observat interferències significants de l'ozó, en el cas del Tenax, aquests efectes són més importants [83].

Les interferències de l'aigua també han de ser evitades, utilitzant, per exemple, trampes d'humitat, principalment quan el sorbent seleccionat és carbó actiu. Rao *et*

al. [86], que van preconcentrar benzè en carbó de coco actiu, van utilitzar una trampa de sílica gel situada en línia abans del tub amb sorbent, fet que va permetre el mostreig d'aire durant llargs períodes (4 i 8 hores) a un flux de 100 ml min^{-1} , per a la monitorització de benzè, evitant que humitats més elevades del 60% disminueixin la capacitat de retenció d'aquest sorbent, que per alguns hidrocarburs, pot arribar al 50%. Elbir *et al.* [87] i Cetin *et al.* [16] preconcentren VOCs de l'aire utilitzant una trampa de clorur de calci en línia amb els tubs amb carbó actiu com a sorbent, que els va permetre, als primers, el mostreig durant un temps de 2 a 4 hores, a un flux de 2 l min^{-1} , per a la determinació de 60 VOCs, i als segons, el mostreig a un flux de 0.6 a 2.3 l min^{-1} durant de 2 a 28 hores, per a la determinació d'un grup de 8 VOCs.

Els adsorbents poden ser criogènicament refredats durant el mostreig, per tal de fer possible l'atrapament dels analits més volàtils. Això és útil a l'hora de mantenir una capacitat d'adsorció suficient en el cas de la reducció de la quantitat de sorbent, que és necessària, per exemple, en la injecció *on-line* en el cromatògraf de gasos (metodologia que serà tractada més endavant). En la Figura I.7 es mostren diferents dispositius per al mostreig actiu en tubs amb sorbent.

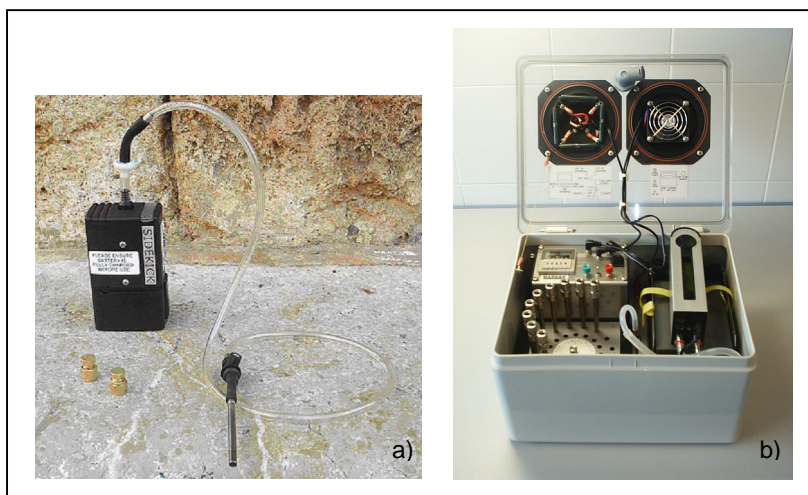


Figura I.7 Dispositius per al mostreig actiu en tubs amb sorbent: a) bomba de baix flux SIDEKICK, de SKC Inc. i b) sistema de mostreig automàtic MTS-32, amb bomba digital de baix flux, bateria de 12V, i capacitat per 32 tubs amb sorbent, de Markes International Limited.

B) Mètodes Passius

L'enriquiment dels analits en mostrejadors passius es dona per la difusió dels analits dels voltants immediats a l'interior del mostrejador, on són atrapats en un medi adsorbent. Pel fet que l'adsorbent té una forta afinitat per al contaminant, s'estableix un gradient de concentració que afavoreix la difusió del contaminant de l'aire a l'adsorbent. La superfície de l'adsorbent es cobreix amb un material que fa de barrera, la superfície exterior del qual s'exposa a l'aire a mostrejar, i que consta d'una membrana permeable o un film de plàstic amb petits orificis. La Figura 1.8 mostra l'esquema del procés de difusió.

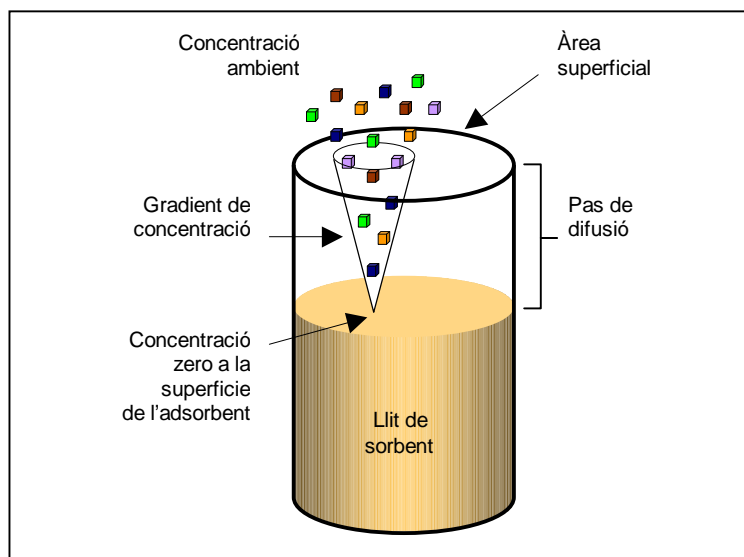


Figura 1.8 Esquema del procés de difusió.

La llei de Fick descriu el principi del mostreig passiu, la descripció detallada de la qual es pot trobar a la bibliografia [74, 97, 104-106]. Breument, la primera llei de Fick es pot explicar mitjançant la següent equació [74, 105, 106]:

$$m / (t \times A) = D (C_a - C_f) \quad (1)$$

on m = massa de la substància que difon (μg), t = interval de mostreig (s), A = àrea del pas de difusió (cm^2), D = coeficient de difusió per la substància en l'aire ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C_a = concentració de la substància en l'aire ($\mu\text{g cm}^{-3}$), C_f = concentració de la substància sobre el sorbent, i L = longitud del pas de difusió (cm). Si s'assumeix que l'adsorbent actua de forma perfecte ($C_f = 0$), l'equació 1 es pot simplificar a l'equació 2:

$$m / (t \times C_a) = D \times A / L \quad (2)$$

El terme " $m / (t \times C_a)$ " es l'índex o velocitat de mostreig, o *uptake rate*, el qual és teòricament constant per un analit i un tipus de mostrejador, i, per tant, un cop determinat, pot ser utilitzat per calcular la concentració ambient, C_a , de la massa mesurada d'analit.

Una primera aproximació a la determinació dels índexs de mostreig consisteix en la utilització dels valors teòrics dels coeficients de difusió, i els paràmetres geomètrics del mostrejador (àrea superficial i pas de difusió) mesurats amb exactitud. Una segona aproximació consisteix en la determinació experimental dels índexs de mostreig, basats en l'exposició del mostrejador a mesclures estàndards de gas en cambres d'exposició [107, 108]. Els índexs de mostreig han estat estudiats per diversos autors [108-110] i, per exemple, Strandberg *et al.* [109] van avaluar els índexs de mostreig de dos tipus de mostrejadors passius, SKC-ultra i Radiello[®], utilitzant Carbopack X o Carbograph 5 per determinar 1,3-butadiè i benzè. Van trobar que, en el cas del Carbopack X, els índexs de mostreig eren independents de les concentracions d'analits en la mostra.

Diferents tipus de mostrejadors passius estan disponibles comercialment i han estat utilitzats per a la determinació de compostos orgànics volàtils en mostres d'aire ambiental, com OVM 3500, de 3M (Two Harbors, Minesota, E.U.A.), ORSA 5 de Drägerwerk AG (Lübeck, Alemanya), Series 575 Passive Sampling Badge de SKC Inc. (Eighty Four, E.U.A.) o Radiello[®], patentat per Fondazione Salvatore Maugeri-IRCCS (Padova, Itàlia) i distribuït per Supelco (Bellefonte, E.U.A.). A la Figura I.9 es mostren diferents tipus de mostrejadors passius comercials.

En comparació amb les tècniques dinàmiques, els mostrejadors passius ofereixen certs avantatges, com l'eliminació de bombes de mostreig i mesuradors de flux. Així, dispositius relativament petits i simples poden ser deixats sense vigilància durant llargs períodes de temps. A més, són adequats per a la determinació de la concentració mitjana en un temps determinat, basada tan sols en el temps d'exposició, i sense tenir en compte el volum de mostra. Per una altra banda, inconvenients dels mostrejadors passius són la seva incapacitat de mesurar variacions a curt termini de la concentració dels analits, degut a que els resultats que s'obtenen són un promig en el temps, una baixa eficiència d'enriquiment, si es compara amb les tècniques dinàmiques, la necessitat de determinar els factors d'enriquiment de cada analit, i la impossibilitat d'automatització en la majoria dels casos.

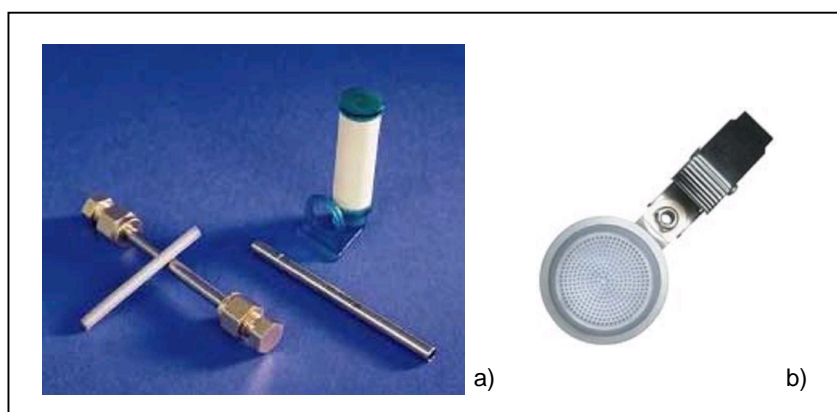


Figura 1.9 Diferents tipus de mostrejadors passius comercialment disponibles: a) mostrejadors passius axials i radials (Radiello[®]), i b) *Series 575 Passive Sampling Badge* de SKC Inc.

L'enriquiment passiu és sensible a les fluctuacions de temperatura i al moviment de l'aire, i l'eficiència del mostrejador passiu pot estar influenciada no tan sols per factors com el temps d'emmagatzematge del mostrejador, el temps d'exposició, el temps d'emmagatzematge després de l'exposició i la desorció dels analits, sinó també pel disseny del mostrejador [107]. Limitacions dels mostrejadors passius són també problemes de contaminació i de formació d'*artifacts*, més pronunciats que en

el cas dels mostrejadors actius, a causa de que els primers requereixen temps d'exposició més llargs, degut als baixos índexs de mostreig. A més, els *artefacts* es poden formar durant l'emmagatzematge [1, 56].

Degut a totes aquestes característiques, el mostreig passiu o per difusió és utilitzat principalment per la monitorització d'atmosferes d'interior d'edificis [111-115], encara que també s'ha utilitzat per atmosferes exteriors [37, 111, 112, 114-118]. Per exemple, Strandberg *et al.* [110] no van observar diferències degudes a la humitat o a la velocitat del vent en mostreig de camp amb SKC-Ultra i Radiello[®] per a la determinació de benzè i 1,3-butadiè, conclouent que aquests dos mostrejadors poden ser utilitzats per a la monitorització d'atmosferes industrials.

Els mostrejadors passius convencionals poden tenir dues geometries diferents: mostrejadors axials, l'esquema dels quals s'ha mostrat a la Figura I.8, caracteritzats per un llarg pas de difusió axial i una petita àrea seccional, i els mostrejadors passius radials, l'esquema dels quals es mostra a la Figura I.10, amb el pas de difusió paral·lel al radi del cartutx i una àrea seccional major, que permet índexs de mostreig més elevats. Els mostrejadors passius radials s'han comercialitzat com Radiello[®] (FSM, Padova, Itàlia) [119, 120]. Aquest mostrejador té una àrea 100 cops més gran que els mostrejadors axials, que, combinat amb un pas de difusió menor, permet temps de mostreig més curts. A més, és compatible amb la desorció tèrmica dels analits. Radiello[®] ha estat avaluat per a la determinació dels BTEX i VOCs per diferents autors [108-110, 119, 120], com Pennequin-Cardinal *et al.* [108], que va estudiar els nivells dels blancs i la recuperació d'una mescla de 37 VOCs enriquits en Carbograph 4 i desorbitats tèrmicament, trobant una variabilitat pel benzè del 20%.

Malauradament, els mostrejadors passius radials tendeixen a la saturació del sorbent amb els analits, associat amb el risc de difusió inversa. Això va ser suggerit per Strandbert *et al.* [109] com a probable raó del decreixement dels índexs de mostreig per l'1,3-butadiè en llargs períodes de temps (una setmana), observant un efecte menys pronunciat en el mostreig amb SKC-Ultra.

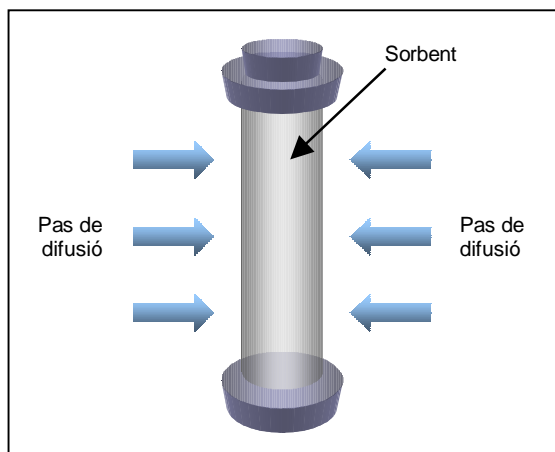


Figura I.10 Esquema d'un mostrejador passiu radial.

Uchiyama *et al.* [106] van dissenyar el sistema *Diffusive Sampler Device* (DSD-voc) per mesurar grups de VOCs, que es controla mitjançant el moviment o trasllat de l'adsorbent des d'una part d'exposició a la part d'anàlisi, canviant l'orientació del DSD-voc. Utilitzen la desorció tèrmica com a alternativa a la desorció amb solvent. El DSD-voc es compon d'una part d'exposició, realitzada amb un filtre de difusió de politetrafluoroetilè (PTFE) en forma de tub, i una part d'anàlisi, formada per un tub d'acer inoxidable. En el moment de condicionar el sorbent en el forn o d'emmagatzemar el sorbent i analits retinguts, el sorbent es col·loca en la part d'anàlisi, és a dir, en el tub d'acer inoxidable. En el moment de realitzar el mostreig, es fa passar el sorbent a la part d'exposició, és a dir, al tub de filtre de PTFE. La Figura I.11 mostra un esquema del DSD-voc.

Les dades obtingudes amb mostrejadors passius són freqüentment verificades mitjançant comparació amb dades obtingudes amb mètodes de referència, els quals estan majoritàriament basats en tècniques dinàmiques. Bruno *et al.* [120] van avaluar Radiello[®] per a la determinació dels BTEX, amb desorció tèrmica, i van trobar nivells baixos dels blancs, bona estabilitat en l'emmagatzematge dels cartutxos, i bona concordança entre les mesures realitzades amb Radiello[®] i les realitzades amb analitzadors de BTEX convencionals. Altres autors han estudiat i

comparat diferents tipus de mostrejadors passius per la seva aplicabilitat en la monitorització dels VOCs [104-106, 109, 110, 119, 121]. Recentment, Partika *et al.* han realitzat una revisió del mostreig passiu de l'aire [107].

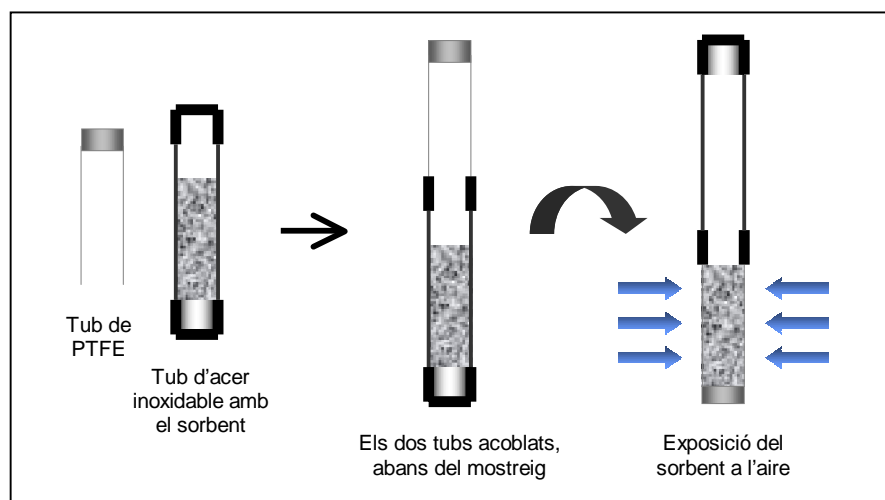


Figura I.11 Esquema del dispositiu DSD-voc, desenvolupat per Uchiyama *et al.* [106].

C) Tipus de Sorbents

En general, ambdós modes de mostreig, passiu i actiu, poden utilitzar el mateix material sorbent i les mateixes tècniques de desorció [83]; si més no, a l'hora d'escollir un mitjà d'atrapament, cal tenir en consideració els següents criteris: la força d'interacció entre el sorbent i l'analit, que afectarà tant a l'adsorció com a la desorció dels analits, el cost i la facilitat d'utilització. A més, un sorbent ideal per preconcentrar compostos orgànics volàtils hauria de tenir un volum de ruptura infinit per als compostos d'interès, capacitat de desorció completa dels mateixos a moderades temperatures, no generar *artifacts*, i no retenir el vapor d'aigua. Desgraciadament, no existeix cap sorbent que reuneixi tots aquests requisits, i, tal i com s'ha esmentat anteriorment, la tendència més comuna és utilitzar múltiples sorbents, que permet l'atrapament d'un ampli ventall de VOCs [1, 10]. La contaminació s'ha d'evitar mitjançant el condicionament del sorbent, prevenint la

difusió de l'aire en el seu interior, i l'emmagatzematge sota atmosferes inerts, a baixes temperatures [98]. Característiques i propietats, avantatges i inconvenients dels sorbents comercialment disponibles per a la monitorització de l'aire han estat àmpliament discutits [56, 83, 97, 122].

Els principals tipus de sorbents sòlids utilitzats en la monitorització de l'aire són polímers orgànics porosos, carbó negre grafititzat, tamisos moleculars de carbó i carbó actiu. A la Taula 1.2 es poden veure els principals sorbents, les seves característiques i aplicacions. Els polímers orgànics porosos tenen àrees superficials mitjanes i són hidrofòbics. Una important limitació és l'estabilitat tèrmica d'alguns d'ells, restringint l'aplicació de la desorció tèrmica. En el cas del Tenax, aquest és un material molt hidrofòbic i està caracteritzat per una alta estabilitat tèrmica, però té tendència a la generació d'*artifacts* deguda a la degradació del sorbent després de l'exposició a l'O₃ i al NO₂, o a la conversió dels compostos. Així, una mescla de Tenax i un carbó negre grafititzat, Tenax GR, ofereix els avantatges d'ambdós materials. El Chromosorb 106 té una superfície major que el Tenax, però també una menor estabilitat tèrmica, i nivells de compostos interferents més elevats, cosa que el fa inadequat per l'anàlisi de traces.

Els carbons negres grafititzats són adsorbents no porosos i no són específics, amb una gran i homogènia àrea superficial, i propietats hidrofòbiques. L'àrea superficial depèn del grau de procés de grafitització, el qual elimina els llocs d'adsorció específics, i obstaculitza la formació de ponts d'hidrogen. Els tamisos moleculars de carboni són materials adsorbents micro-porosos amb una estreta distribució de mides de porus i una alta temperatura límit (>400°C), produïts per piròlisi de polímers orgànics, normalment clorur de polivinilidè o policlorur de vinil. Estan dissenyats per a l'enriquiment de petites molècules, com hidrocarburs lleugers, i són freqüentment utilitzats per al mostreig en combinació amb sorbents més dèbils, amb l'adequada ordenació seqüencial que impedeix que els compostos de més alt pes molecular entrin en contacte amb el tamís molecular de carboni, on serien fortament adsorbits, impeding el seu procés de desorció. Els tamisos moleculars de carboni tenen una afinitat més alta per el vapor d'aigua que el carboni negre grafititzat.

El carbó actiu, produït per l'oxidació a baixa temperatura del carbó vegetal, està caracteritzat per una àmplia distribució de mida de porus, una gran àrea superficial específica ($800\text{--}1500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) i una elevada estabilitat tèrmica. Inconvenients dels carbons actius són l'adsorció d'aigua, l'adsorció irreversible dels analits i el requeriment d'elevades temperatures de desorció. Els carbons actius s'apliquen principalment al mostreig passiu [1, 10, 56, 83, 98, 122].

Hi ha un gran nombre d'adsorbents disponibles comercialment, la capacitat dels quals per a l'atrapament i la desorció dels compostos orgànics volàtils ha estat avaluada per diferents autors [123-127]. Alguns d'aquests estudis són, per exemple, el realitzat per Volden *et al.* [128], els quals van avaluar la capacitat de Tenax TA, Chromosorb 106 i Carbotraph per l'emmagatzematge de VOCs durant 28 dies. Chromosorb 106 va mostrar les millors recuperacions, mentre que Tenax TA i Carbotrap estaven més influenciats per variacions en el temps d'emmagatzematge, la temperatura i la càrrega d'analits.

L'afinitat per l'aigua dels tamisos moleculars de carbó (CMS) i el carbó grafititzat va ser investigada per Fastyn *et al.* [129]. Sorbents com Carboxen 1002, Carboxen 1003 i Anasorb CMS adsorbeixen més quantitats d'aigua que els carbonis grafititzats, i, per exemple, Carbograph 5TD, Carbopack X i Carbopack Y van mostrar una menor afinitat per l'aigua. Es van observar dos mecanismes d'adsorció de l'aigua diferents: adsorció en centres polars i retenció en microporus. Davant percentatges relativament baixos d'humitat relativa, l'adsorció en centres polars és el mecanisme majoritari, mentre que a elevats valors de d'humitat relativa, el mecanisme predominant és la retenció en microporus. A més, se suggereixen tècniques d'assecat per tal d'eliminar l'aigua adsorbida. Mentre Carbograph 5TD i Carbopack X tan sols requereixen pocs centenars de mil·lilitres d'aire sec, són necessaris volums molt més alts en el cas dels CMS.

Taula I.2 Caracterització de diferents materials adsorbents comunament utilitzats per a l'enriquiment de mostres d'aire [10, 56, 74, 83, 98, 122].

Sorbent	Força	Interval de volatilitat	Àrea ($m^2 g^{-1}$)	T ^a màx. (°C)	Exemple d'analits
Polímers orgànics porosos					
Tenax TA (poli(òxid 2,6-difenil-p-fenilè))	Dèbil	PEb 100-400°C n-C ₇ a n-C ₂₆	~35	350	Aromàtics a excepció del benzè, compostos no polars (PEb>100°C), i compostos polars menys volàtils (PEb>150°C)
Tenax GR (poli(òxid 2,6-difenil-p-fenilè) + 23% carboni grafititzat)	Dèbil	PEb 100-450°C n-C ₇ a n-C ₃₀	~35	350	Alquilbenzens, PAHs, PCBs i els mateixos que Tenax TA
Chromosorb 106 (copolímer d'estirè-divinilbenzè)	Mitjana	PEb 50-200°C n-C ₅ a n-C ₁₂	~750	225 a 250	Ampli ventall de VOCs incloent compostos volàtils oxigenats
Chromosorb 102 (poliestirè)	Mitjana	PEb 50-200°C	~350	250	Ampli ventall de VOCs incloent compostos volàtils oxigenats i haloforms menys volàtils que el clorur de metilè
Porapak N (polivinilpirrolidona)	Mitjana	PEb 50-150°C n-C ₅ a n-C ₈	~300	190	Específic per nitrils volàtils: acronitrils, acetonitril i propionitril. Adequat també per la piridina, alcohols volàtils a partir del etanol, MEK (metil-etil-cetona), etc.
Porapak Q (copolímer d'etilvinilbenzè-divinilbenzè)	Mitjana	PEb 50-200°C n-C ₅ a n-C ₁₂	~550	250	Ampli ventall de VOCs incloent compostos volàtils oxigenats
Carbons negres grafititzats					
Carbotrap C, Carbopack C, Carbograph 2TD	Molt dèbil	n-C ₈ a n-C ₂₀	~12	>400	Hidrocarburs fins C ₂₀ , alquil benzens
Carbotrap, Carbopack B, Carbograph 1TD	Mitjana - dèbil	n-C _{5/6} a n-C ₁₄	~100	>400	Ampli ventall de VOCs incloent cetones, alcohols i aldehids (PEb>75°C), tots els compostos polars dintre de l'interval de volatilitat especificat, i perfluorocarbons
Carbopack X	Mitjana	n-C _{5/6} a n-C ₈	~240	>400	Hidrocarburs, BTX
Carbograph 5TD	Mitjana	n-C ₅ a n-C ₈	~560	>400	Hidrocarburs

Taula I.2 (continuació)

Sorbent	Força	Interval de volatilitat	Àrea (m ² g ⁻¹)	T ^a màx. (°C)	Exemple d'analits
Tamisos moleculars de carbó					
Spherocarb, UniCarb	Forta	PEb (-60)-80°C n-C ₃ a n-C ₈	~1200	>400	Compostos molt volàtils com VCM (clorur de vinil monòmer), òxid d'etilè, CS ₂ , CH ₂ Cl ₂ i CH ₃ Cl. També per compostos volàtils polars, per ex., MeOH, EtOH i acetona
Carbosieve SIII	Molt forta	PEb (-30)-150°C Età a n-C ₅	~800	>400	Compostos ultravolàtils com C ₂ , C ₃ i C ₄
Carboxen 1000	Molt forta	C ₂ – C ₃	>1200	>400	Hidrocarburs ultravolàtils
Molecular Sieve 5A	Molt forta	PEb (-60)-80°C	>1200	350 a 400	Òxids de nitrogen
Molecular Sieve 13X	Molt forta	PEb (-60)-80°C	>1200	350 a 400	1,3-Butadiè
Carbó actiu	Molt forta	PEb (-80)-50°C	>1000	400	El contingut metàl·lic pot catalitzar la degradació dels analits. Rarament utilitzat amb desorció tèrmica. Amb cura, utilitzat per compostos ultravolàtils, com hidrocarburs C ₂ , C ₃ i C ₄

Sorbents de recent desenvolupament són, per exemple, el MCM-41, basat en sílice porosa, sintetitzat per Wu *et al.* [130], els quals van avaluar la seva aplicabilitat per a l'atrapament de VOCs. Mentre que va exhibir una capacitat d'adsorció uniforme per als compostos de C₈ a C₁₂, l'adsorció de molècules més petites, de C₃ a C₇, va ser molt menor. Pel que fa a la desorció tèrmica dels VOCs, els compostos de C₈ a C₁₂ van ser fàcilment desorbitats a temperatures moderades, al voltant de 150°C, molt menors que les utilitzades en el cas de tamisos moleculars de carboni. Dues generacions de reïnes de poli(estirè-divinilbenzè), Bond Elut ENV i LiChrolut EN, comunament utilitzades en extracció en fase sòlida (SPE), van ser avaluades per López *et al.* [131], com a sorbents per al mostreig d'aire, seguit de desorció tèrmica, i comparats amb Tenax TA. LiChrolut EN va mostrar una capacitat de retenció més

forta, però uns resultats cromatogràfics de baixa qualitat, obtenint perfils d'elució asimètrics. Els dos nous sorbents veien minvada la seva capacitat de retenció amb la temperatura molt més ràpidament que el Tenax TA.

Els nanotubs de carboni (CNTs), que poden ser visualitzats com una làmina de grafit que ha estat enrotllada en l'interior d'un tub, han generat gran atenció a causa de les propietats de la seva estructura de grafit porós. És possible utilitzar-los com adsorbents per a preconcentrar VOCs en mostres medi ambientals. Li *et al.* [132] van avaluar un tipus de nanotubs de carboni purificats (*purified multi-walled carbon nanotubes* (PMWCNTs)), amb una àrea superficial de $98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com a adsorbent per VOCs en mostres gasoses. Els PMWCNTs van mostrar, per a un grup de 18 VOCs entre els quals es troben benzè, toluè, *p,o*-xilè, etilbenzè o *n*-pentà, volums de ruptura molt més elevats que Carbopack B i recuperacions de 80 a 110%, les quals no es veien afectades per la humitat. Per exemple, Hussain *et al.* [133] van estudiar l'adsorció de diclorometà, etanol, hexà, benzè i toluè en CNTs, empaquetats en una microtrampa. Van observar una bona adsorció i desorció, amb volums de ruptura relativament elevats i bandes estretes de desorció.

D) Tècniques de Desorció

Tal i com ja s'ha esmentat, l'adsorció de VOCs en adsorbents sòlids és una de les tècniques de mostreig més utilitzades, i, un cop el analits han estat retinguts, cal procedir a la seva desorció, prèvia a la seva anàlisi. Les tècniques de desorció més habituals són l'extracció amb solvent i la desorció tèrmica.

Extracció amb Solvent

L'extracció amb solvent permet utilitzar més quantitat de sorbent i fluxos de mostreig més elevats que la desorció tèrmica. És freqüentment utilitzada per a la desorció d'analits de mostrejadors passius, i és la millor tècnica per als compostos termolàbils. A més, la mostra es pot analitzar de forma repetida, i no requereix un equipament molt costós. Malgrat això, la mostra es dilueix, i pot resultar contaminada

pel solvent. Les anàlisis de traces requeriran l'evaporació del solvent, amb les possibles pèrdues dels compostos més volàtils.

Els analits són extrets de l'adsorbent amb un solvent de baixa temperatura d'ebullició, com diclorometà o disulfur de carboni, sent aquest últim el més utilitzat, ja que presenta bones propietats de solubilització per a la majoria dels analits, i baixa resposta en el detector de ionització de flama (FID). Per una altra banda, degut a la seva toxicitat, representa un risc per la salut humana i el medi ambient [56, 83]. Elbir *et al.* [87] extrauen VOCs atrapats en carbó actiu mitjançant l'addició d'1 ml de CS₂, en bany d'ultrasons. Martins *et al.* [44] desorbeixen BTEX de carbó de closca de coco transferint l'adsorbent a vials i afegint 1 ml de CH₂Cl₂, amb agitació, obtenint una variabilitat en els resultats menor del 10%. Altres autors han utilitzat l'extracció amb solvent per desorbir VOCs de sorbents com carbó vegetal, extret amb CS₂ en bany d'ultrasons [16, 88, 134], o Anasorb CSC, extret amb CS₂ [135], trobant, per exemple, en l'estudi realitzat per Cetin *et al.* [16] eficiències en la desorció generalment altes, d'entre el 86% i el 95%.

Desorció Tèrmica

La desorció tèrmica (TD) és una desorció lliure de solvent i perfectament compatible amb la separació mitjançant cromatografia de gasos. La TD ofereix l'avantatge d'una sensibilitat elevada, ja que la mostra es pot transferir a la columna cromatogràfica en la seva totalitat, i de la no presència del pic de solvent, el qual podria emmascarar els analits. A més, evita pèrdues d'analits, en minimitzar la manipulació de la mostra, i els riscos de contaminació deguda als solvents. El principal desavantatge de la TD és el cost inicial de l'equipament [97, 136]. Un altre inconvenient és el consum de tota la mostra en una sola anàlisi, encara que alguns dels equipaments de desorció tèrmica moderns incorporen un dispositiu que permet la recollida d'una part de la mostra en un altre tub amb sorbent. Aquesta tècnica és utilitzada habitualment en l'anàlisi de compostos volàtils, sent el mètode escollit per a la determinació de VOCs en diversos estudis d'aire urbà [35, 36, 38, 40, 93, 137], d'aire industrial [18, 46, 73, 86, 93, 138], i també d'altres tipus d'atmosferes, influenciades per emissions

procedents de residus [89, 139, 140]. Un exemple d'utilització de la TD en l'anàlisi d'aire és el de Mangani *et al.* [141], que determinen clorofluorocarbons retinguts en Carbograph 1 i Carbograph 5, els quals desorbeixen a una temperatura de 220°C durant 5 minuts. Utilitzen una precolumna capil·lar de sílice fosa refredada a -50°C, i analitzen mitjançant GC-MS. Troben una desorció quantitativa de tots els compostos, aconseguint límits de detecció de l'ordre de ppt_v.

Diversos autors han dut a terme treballs de comparació dels dos mètodes de desorció. Per exemple, Cazplicka *et al.* [123] comparen un mètode realitzat amb extracció amb solvent (CS₂) amb un altre mètode on utilitzen desorció tèrmica, mostrejant en ambdós casos un volum de 40 litres d'una mescla de gas estàndard de benzè, toluè, etilbenzè, xilè i trimetilbenzè, a través d'un tub amb 150 mg de carbó actiu. Troben diferències significatives en els límits de detecció, observant que els del mètode amb extracció amb solvent són de 3 a 20 cops superiors que els del mètode amb desorció tèrmica, resultant ser insuficients per a la determinació de VOCs en aire atmosfèric, i en la repetibilitat de l'anàlisi del gas estàndard, que mostra, en el mètode mitjançant desorció amb solvent, desviacions de 12 a 16 vegades més grans que en el mètode mitjançant desorció tèrmica.

Els analits poden quedar molt fortament retinguts en el sorbent (això és freqüent, tal i com ja s'ha esmentat) en el cas de compostos polars amb adsorbents forts com el carbó actiu [56]. Per exemple, Hallama *et al.* [91] determinen VOCs en una atmosfera de treball mitjançant mostreig actiu i passiu en tubs amb Carbosieve SIII, Carboxen 569, Carbopack B i Tenax TA, amb desorció tèrmica. Posen especial èmfasi en els compostos polars (èsters, cetones i aldehids), trobant dificultats en la desorció tèrmica d'aquests compostos, els quals finalment no inclouen en les anàlisis de rutina. Efectuen la desorció dels analits a una temperatura de 300°C durant 5 minuts, utilitzant una trampa amb Tenax TA, a temperatura ambient. En la revisió de les fonts d'errors sistemàtics del mètode, troben que la desorció ineficient n'és una (fins un 10% pels compostos menys volàtils). Pel que fa a les fonts d'errors aleatoris, el 3.1% correspon a la desorció tèrmica (sent un 3% pel mostreig actiu i un 5% pel passiu).

L'anàlisi de compostos tèrmicament inestables és crític degut al risc de degradacions, i, a més, els adsorbents utilitzats en TD han de ser estables a les altes temperatures, per tal d'evitar la formació d'*artifacts* [97, 122]. Així, la descomposició dels compostos làbils en temperatures d'injecció superiors a 300°C ha estat observat per Sánchez *et al.* [142], els quals desorbeixen tèrmicament hidrocarburs del C₅ al C₁₂ des d'una trampa capil·lar amb sorbent, realitzada amb Co-Ni per tal de resistir l'elevada temperatura durant la desorció tèrmica, amb diferents sorbents basats en carbó. No observen efectes memòria en la desorció, i aconseguen una recuperació quantitativa de tots els components, exceptuant el metanol. Wu *et al.* [95], que també utilitzen la desorció tèrmica en el seu estudi de VOCs en atmosferes de treball, i realitzen l'adsorció en tubs multi-sorbent (Carbopack B, Carbopack C i Carbosieve S-III), optimitzen les condicions de la desorció tèrmica per tal d'aconseguir la total desorció dels analits. Troben dependència entre la temperatura de desorció i la recuperació dels analits, augmentant inicialment el senyal d'aquests en augmentar la temperatura de desorció, i decreixent gradualment després de sobrepassar els 220°C, degut a la descomposició dels analits. El temps de desorció mostra una influència mínima en l'eficiència de la desorció i troben que 6 minuts és suficient per desorbir tots els analits i evitar l'aparició de pics en el cromatograma de l'anàlisi posterior del tub amb sorbent.

Els sorbents més utilitzats en desorció tèrmica són polímers orgànics porosos com Tenax TA, Chromosorb 106, carbó negre grafititzat com Carbopack B i Carbopack C, i tamisos moleculars de carboni. Així i tot, Kornacki *et al.* [143] van observar que carbons grafititzats com Carbopack X, Carbograph 5TD i Carbotrap B, utilitzats per enriquir alcohols C₃ i C₄, produïen *artifacts*, i, després de la desorció tèrmica, les recuperacions eren baixes, amb l'aparició d'aldehids i cetones en els cromatogrames. Per una altra banda, els adsorbents polimèrics Tenax TA i Chromosorb 106, no van exhibir aquestes propietats oxidants. El carbó actiu i la sílicagel no són adequats per a desorció tèrmica, degut a la seva alta activitat superficial, que pot generar la degradació de la mostra a altes temperatures [97,

122]. Els adsorbents utilitzats habitualment en desorció tèrmica han estat revisats per Dettmer *et al.* [122].

Un cop un tub amb sorbent ha estat utilitzat per mostrejar, aquest pot ser desorbit directament al cromatògraf de gasos, encara que aquest no és un procés ràpid, i crearia una ampla banda inicial en la columna capil·lar, reduint dràsticament la resolució. A conseqüència d'això, es fan necessaris dos passos de desorció tèrmica, amb un pas de preconcentració. Així, els analits es desorbeixen i preconcentren en el mateix tipus de sorbent, col·locat en una trampa secundària refredada, la qual, posteriorment, és ràpidament escalfada per tal d'injectar els analits a la columna cromatogràfica, en una banda d'injecció estreta. A més, l'oxigen i l'aigua són purgats del tub de sorbent abans la desorció, utilitzant el mateix gas portador, a temperatura ambient. La Figura I.12 mostra l'esquema d'un sistema de desorció tèrmica, en les dues etapes de desorció esmentades.

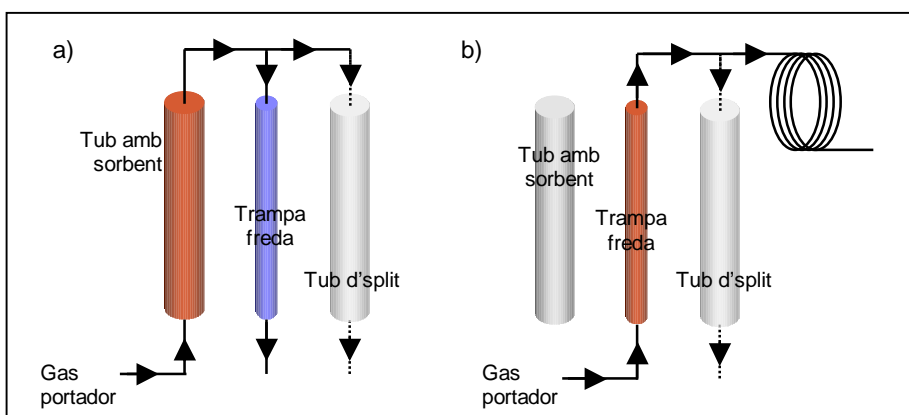


Figura I.12 Esquema de la desorció tèrmica en l'etapa de a) desorció del tub i b) desorció de la trampa.

Les trampes empaquetades i les capil·lars són les més utilitzades com a trampa freda. Les trampes capil·lars tenen les mateixes característiques que les columnes cromatogràfiques, i normalment són de sílice fosa amb un diàmetre intern de 0.2 a 0.53 mm, i 40 cm de llargada. El seu principal avantatge és que el flux necessari per desorbir els analits és plenament compatible amb el flux de la columna capil·lar

cromatogràfica. Així, les trampes empaquetades normalment requereixen vàlvules de divisió de flux per tal d'adaptar els dos fluxos, encara que aquest tipus de trampes poden atrapar una quantitat d'analits més gran. Les trampes empaquetades són normalment tubs de quars plens amb un o diversos sorbents, i les seves dimensions més habituals són de 10 cm de longitud, i de 2 a 3 mm de diàmetre intern [97, 136].

Una modificació de les trampes empaquetades és la trampa freda de baix flux, de Perkin-Elmer (Waltham, Massachussets, E.U.A.), que permet la concentració i posterior desorció dels analits amb fluxos més compatibles amb les columnes capil·lars, reduint la divisió de flux, i, per tant, augmentant la quantitat de compostos que arriben a la columna, disminuint els límits de detecció. Fernández-Villarrenaga *et al.* [136] comparen la desorció de VOCs de dos tipus de trampes fredes: una trampa empaquetada estàndard, i una trampa freda de baix flux, observant en aquesta última un augment de la sensibilitat i una millora dels límits de detecció en un 50%.

Scientific Instrument Services, Inc. (Ringoes, NJ, E.U.A.) ha patentat un sistema de desorció tèrmica el qual està situat directament sobre el port d'injecció del GC, anomenant-lo '*Short-path thermal desorption*'. Degut a aquest curt trajecte entre la trampa freda i la columna cromatogràfica s'eliminen línies de transferència fàcilment contaminables, i es proporciona un òptim transport de les mostres. La trampa es refreda amb N₂ líquid [92, 144].

En la desorció tèrmica a temperatura programada (TPD), els compostos orgànics atrapats en un sorbent són desorbts mitjançant un gradient relativament curt de temperatura, si es compara amb altres tècniques de separació, directament cap al sistema de detecció. D'aquesta forma, el sorbent sòlid actua com a columna de separació, podent ser de qualsevol dels tipus de sorbents sòlids utilitzats en l'enriquiment de mostres d'aire [145]. Per exemple, Kovaleva *et al.* [127] van utilitzar una columna analítica curta, reblerta d'adsorbent de carboni per tal de preconcentrar *p*-xilè de l'aire, a la qual van aplicar posteriorment una desorció amb temperatura programada. Amb aquest sistema van aconseguir un límit de detecció de 10 ng de *p*-xilè. S'han utilitzat altres sorbents, com Tenax TA [146], o una mescla de Tenax TA i

HayeSep D [145]. La TPD també ha estat utilitzada amb la tècnica d'espectrometria de masses amb introducció per membrana (MIMS) per Ketola *et al.* [145, 147], i a la qual es fa referència en la secció dedicada a l'anàlisi *on-line*.

Encara que la desorció tèrmica s'utilitza habitualment en conjunció amb la cromatografia de gasos (TD-GC), aquesta tècnica ha estat combinada amb la tècnica '*selected ion flow tube mass spectrometry*' (SIFT-MS) (una breu descripció d'aquesta tècnica es pot trobar en la secció dedicada a l'anàlisi instrumental) per a la quantificació de compostos volàtils, específicament xilè i toluè, més ràpidament que amb TD-GC, i sense la necessitat d'estàndards de calibració. Degut a la robustesa de la tècnica en presència de vapor d'aigua i altres components majoritaris de l'aire, el pas de purga que es du a terme habitualment durant el cicle de desorció tèrmica no va resultar necessari en aquest cas, reduint encara més el temps d'anàlisi. Es van obtenir recuperacions de més del 95% [148].

1.2.1.3 Microextracció en fase sòlida

La microextracció en fase sòlida (SPME) és una tècnica de tractament de mostra desenvolupada a finals dels anys 80 [149, 150] que incorpora mostreig, aïllament i enriquiment en un pas, sent una tècnica simple, que no requereix instrumentació costosa, i que permet la no utilització de solvents orgànics tòxics. La SPME, que es basa en l'equilibri de partició dels analits entre la mostra i el recobriment polimèric de la fibra de sílice fosa, ha estat àmpliament utilitzada per a la determinació de compostos orgànics en diferents tipus de matrius, aplicant-la directament a mostres líquides, o a l'espai de cap de mostres líquides i sòlides [85, 151-153]. Així mateix, l'SPME s'ha utilitzat en l'anàlisi de mostres d'aire, ja sigui mitjançant extracció de mostres prèviament recollides en contenidors [76, 79, 81, 150], extracció en el camp [154-156] o extracció de l'espai de cap d'adsorbents sòlids prèviament enriquits [157, 158].

L'extracció amb SPME es veu molt influenciada pel tipus de recobriment de la fibra. Així, les fibres de poliacrilat (PA) són aplicables a compostos orgànics mitjanament

polars tals com triazines, pesticides organofosforats i fenols, mentre que les fibres recobertes amb una combinació de Carbowax i divinilbenzè (CW/DVB) o polidimetilsiloxà i DVB (PDMS/DVB) s'utilitzen per compostos orgànics polars tals com alcohols, cetones, isoprè i compostos nitroaromàtics [76, 159]. Per altra banda, les fibres recobertes amb PDMS, Carboxen o Carbopak B es poden aplicar a l'extracció de compostos orgànics volàtils no polars. Les fibres de Carboxen i PDMS (Car/PDMS) presenten una gran afinitat per VOCs i hidrocarburs i, en especial, una elevada selectivitat pels BTEX, tal i com van observar Lee *et al.* [76] en un estudi on es compara l'adsorció d'aquests compostos en fibres de Car/PDMS, CW/DVB, PDMS i PA. Així mateix, les fibres amb Car/PDMS són també més eficaces que les fibres amb PDMS en l'extracció de compostos orgànics volàtils sofrats [160]. Una forma d'augmentar la selectivitat del mostreig és amb la derivatització dels analits, ja sigui en la matriu, afegint els reactius derivatitzants en el contenidor de la mostra i realitzant l'extracció de l'analit derivatitzat, o en la fibra, prèviament submergida en el reactiu derivatitzant i exposada després a la mostra. Aquest mètode s'utilitza, per exemple, per la determinació del formaldehid [159, 161].

Els avantatges de la SPME en mostres d'aire són la no utilització de solvents per a la desorció, la bona sensibilitat i la linealitat de la resposta amb la concentració i la facilitat en el transport, ja que el dispositiu de mostreig és lleuger i compacte. Generalment no es veu afectada per la humitat (excepte a humitats molt elevades), i no són necessaris sistemes addicionals de desorció tèrmica o sistemes de crioatrapament.

La SPME té, però, certs inconvenients, com la fragilitat de la fibra, que els analits de baixa volatilitat no aconsegueixen l'equilibri de partició de forma ràpida, o el requeriment d'estàndards gasosos per a la calibració [159]. Així mateix, la temperatura i la humitat tenen efectes en l'extracció amb SPME. Aquests efectes han estat estudiats [150, 162], i, per exemple, Namiesnik *et al.* [162] van estudiar l'extracció de tetraclorur de carboni, toluè, clorobenzè, *p*-xilè i *n*-decà amb PDMS, i van trobar que increments de temperatura de 10°C o humitats del 92% disminuien l'adsorció d'un 15% a un 56%. Una forma d'augmentar la capacitat de retenció de la

fibra és l'aplicació de baixes temperatures en l'extracció. Per exemple, Mangani *et al.* [81] determinen els hidrocarburs halogenats volàtils en l'atmosfera mitjançant SPME freda, amb una fibra de PDMS/DVB/Car refredada a -40°C en un injector d'acer inoxidable convencional. Dissenyen un sistema *on-line*, mostrat anteriorment en la Figura I.4, i que permet reduir la humitat i retenir els compostos menys volàtils mitjançant, respectivament, amb una trampa de Nafion i un tub amb Carbograph 3, un adsorbent molt dèbil.

Un altre inconvenient de la SPME és que l'estabilitat de l'emmagatzematge és baixa. En l'estudi de l'estabilitat dels analits en la fibra emmagatzemada durant diferents períodes de temps a temperatura ambient, Chai *et al.* [150] van trobar que pels analits més volàtils és preferible emmagatzemar les mostres en contenidors, ja que són estables durant unes 2 setmanes, i realitzar posteriorment l'extracció amb SPME i l'anàlisi amb GC-MS en un període curt de temps, mentre que en el cas d'analits menys volàtils l'emmagatzematge es pot dur a terme en la fibra de la SPME, ja que hi són estables durant alguns dies.

Una possibilitat que presenta l'SPME és l'extracció de l'espai de cap de mostres líquides o d'un sorbent prèviament mostrejat, en la qual cal augmentar la temperatura per tal d'afavorir la transferència dels analits a la fase gasosa. Això pot afectar el coeficient de partició, disminuint l'eficiència de l'extracció, com és observat per Saba *et al.* [157], en un estudi en el que determinen el benzè mostrejant aire activament en un cartutx amb Tenax TA, i que termostatitzen posteriorment per tal d'extreure'l de l'espai de cap. En la Figura I.13 es mostra un esquema del procés. Troben que la major eficiència d'extracció es dona a temperatures d'entre 100 a 140°C , produint-se, a temperatures més elevades, la desorció tèrmica del compost durant l'extracció. Malgrat això, obtenen bona linealitat en un interval de 10 a 400 ng de benzè, i realitzen l'anàlisi de l'aire d'una zona urbana d'Itàlia, on troben concentracions d'aquest compost d'uns $50 \mu\text{g m}^{-3}$.

La saturació del recobriment i l'adsorció competitiva dels compostos interferents presents a la matriu també són problemes relacionats amb la SPME. Així, per

exemple, Nielsen *et al.* [77] van observar efectes matriu en realitzar addicions estàndard en les mostres, en un estudi en el qual van quantificar compostos orgànics sofrats en mostres recollides en bosses Tedlar, les quals assecaven posteriorment amb CaCl_2 , i traspassaven a bulbs de vidre de 500 ml per tal de realitzar l'extracció dels analits amb Car/PDMS.

L'efecte de l'ozó en la capacitat d'adsorció de la fibra també va ser estudiada per Xiong *et al.* [163], que van trobar, en la preconcentració dels BTEX amb PDMS en presència d'ozó, que aquest no afectava de forma significativa la retenció dels analits, ni provocava un especial deteriorament de la fibra.

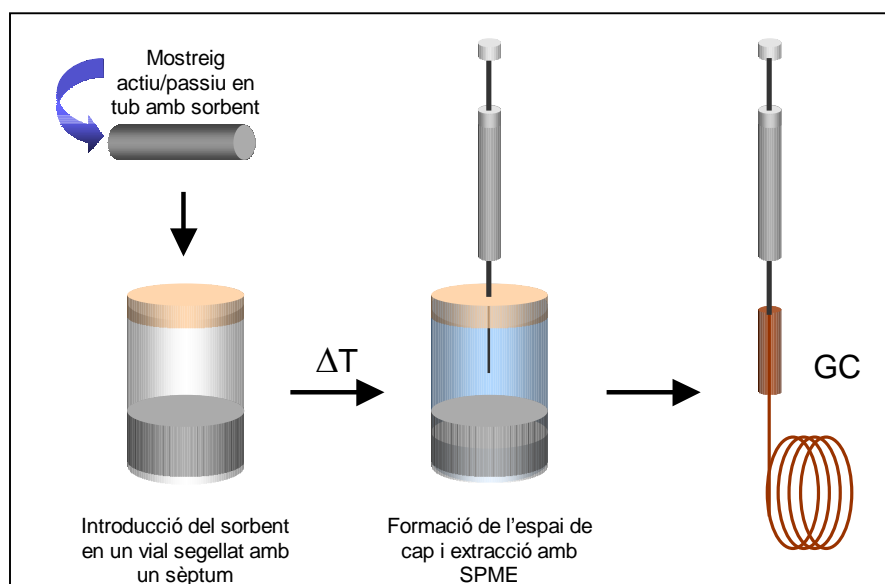


Figura I.13 Esquema de l'extracció de l'espai de cap d'un sorbent amb SPME.

I.2.1.4 Retenció en filtres

Els filtres, principalment de fibra de quars (QFFs), permeten l'atrapament de molècules orgàniques d'alt pes molecular, adherides a la matèria particulada de

l'aire. Els analits extrets es recuperen, de forma més habitual, mitjançant extracció Soxhlet o tractament amb ultrasons. Generalment, l'extracte obtingut es sotmet a un tractament de *clean-up*, que pot consistir en diverses etapes de rentat (per exemple, en solucions àcides) i separació o fraccionament (per exemple, mitjançant cromatografia en columna) [56].

Un exemple d'aplicació d'aquesta tècnica és la determinació que van realitzar Stephanou *et al.* [164] de més de 140 compostos orgànics en partícules aèries en una zona urbana, incloent-hi *n*-alcans, aldehids, cetones, alcohols, àcids i hidrocarburs aromàtics policíclics. El filtre va mostrar una eficiència en la retenció dels analits superior al 99%, per partícules amb radis més grans de 0.3 μm , amb un flux de mostreig de 90 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$.

Els filtres de fibra de quars es poden utilitzar conjuntament amb altres materials de retenció, com per exemple, sorbents, per tal d'atrapar també els compostos d'interès presents en la fase gasosa de l'aire. Per exemple, pel mostreig actiu de policlorodibenzo-*p*-dioxines i policlorodibenzofurans a l'atmosfera s'utilitza un dispositiu que combina un filtre de fibra de quars amb un cartutx d'escuma de poliuretà (PUF). Aquest dispositiu es mostra en la figura I.14. L'aire es mostra a 0.6-0.7 $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$ durant 24 hores. Els compostos són extrets del filtre i del PUF per separat, mitjançant Soxhlet. Els extractes es renten amb una solució d'àcid sulfúric i es purifiquen en dues columnes cromatogràfiques, una de gel de sílice i una d'alúmina [165].

El mètode TO-13A [166] estableix per a la determinació dels compostos aromàtics policíclics el mostreig de grans volums de la fase particulada en filtres de fibra de vidre, i de la fase gasosa en cartutxs d'escuma de poliuretà (PUFs) o de reïna (XAD-2), utilitzant el mateix dispositiu que es mostra a la Figura I.14. Diversos autors han utilitzat aquest sistema de mostreig per a la determinació de PAHs, amb posterior extracció mitjançant Soxhlet [8, 14, 47, 49, 53, 167-170] o bany d'ultrasons [6, 48, 50, 53, 54], com a mètodes més convencionals, desorció assistida amb microones [7, 53, 171] o extracció amb fluids supercrítics (SFE) [47], i més recentment,

extracció pressuritzada amb solvent (PLE) [55, 172, 173], utilitzant dissolvents orgànics com diclorometà, hexà, acetona o toluè, i determinats per cromatografia de gasos o per cromatografia de líquids (HPLC). Així, per exemple, Park *et al.* [47] determinen els hidrocarburs aromàtics policíclics en la fase vapor i en la matèria particulada realitzant la retenció dels analits en un filtre de fibra de quars i en un PUF. L'extracció dels analits del filtre de fibra de quars s'efectua en bany d'ultrasons amb diclorometà, i la del PUF es du a terme amb extracció amb SFE amb diclorometà, assecant al buit.

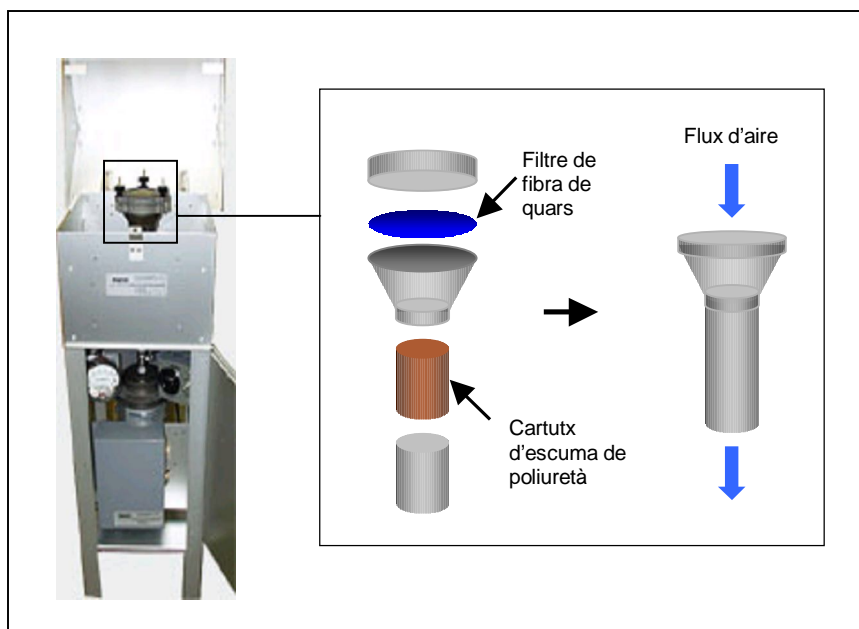


Figura 1.14 Dispositiu per al mostreig de les fases particulada i gasosa de l'aire TE-1000 PUF Poly-Urethane Foam High Volume Air Sampler, de Tisch Environmental, Inc.

1.2.2 Anàlisi Instrumental

S'han descrit fins ara les principals tècniques de mostreig i preconcentració dels compostos orgànics en mostres d'aire. Així, tot i que ja han estat esmentades en

diferents ocasions anteriors, es presenta en aquest apartat una breu revisió de les tècniques de separació i detecció utilitzades en l'actualitat per a l'anàlisi de compostos orgànics volàtils i semivolàtils en mostres d'aire, que són principalment la cromatografia de gasos.

No es fa referència en aquest apartat altres tècniques que apareixen de forma minoritària en la bibliografia presentada fins ara, en especial la cromatografia líquida, utilitzada en la determinació de certs contaminants en mostres gasoses, com carbonils, compostos d'alt pes molecular com els hidrocarburs aromàtics policíclics.

La cromatografia de gasos és la tècnica més adequada per a l'anàlisi de compostos volàtils i, per tant, és la tècnica més utilitzada en l'anàlisi de mostres d'aire. En l'anàlisi de mostres d'aire ofereix, a més, l'avantatge de mostrar una gran compatibilitat amb les tècniques de preconcentració i mostreig, especialment quan s'utilitza la desorció tèrmica com a mètode d'injecció, ja que el flux del gas portador és fàcilment adaptable al flux de la columna cromatogràfica, amb la possibilitat, en alguns casos, que tota la mostra sigui transferida a la columna, i per tant, augmenti considerablement la sensibilitat del mètode analític.

En l'anàlisi de compostos orgànics volàtils, les columnes més utilitzades són columnes capil·lars de 0.23 a 0.53 mm de diàmetre intern, depenent l'elecció del diàmetre del sistema d'injecció i del detector. Mentre que diàmetres més petits són aconsellables per detectors espectrofotomètrics, diàmetres més grans són més adequats per facilitar la transferència de la mostra des de trampes o cartutxos desorbts tèrmicament.

Les fases estacionàries líquides de tipus no polar són les més utilitzades, en especial les de dimetilpolisiloxà, seguides de les de (5%-fenil)-metilpolisiloxà. Aquest tipus de columnes ofereix una bona separació dels compostos i és resistent davant dels possibles oxidants i la humitat de les mostres d'aire. Tenen, a més, una durada satisfactòria. Entre les fases estacionàries polars, les més utilitzades són les de (14%-cianopropil-fenil)-metilpolisiloxà.

Les columnes tubulars obertes de llit porós (PLOT), amb un elevat poder de retenció, permeten la separació de VOCs ultralleugers sense la necessitat de utilitzar programes criogènics de temperatura en el forn del GC. Són columnes capil·lars amb fase estacionària líquida, però aquesta està dipositada sobre una fina capa de partícules que recobreixen la paret interna del capil·lar, i que actuen com a suport. Això es tradueix en una menor difusió dels analits a través de la columna, i per tant, en una millor resolució. Les fases més utilitzades són l' Al_2O_3 desactivada, tamisos moleculars i carboni. Alguns inconvenients d'aquest tipus de columnes són el sagnat de partícules, la retenció irreversible d'alguns compostos polars i d'alt pes molecular, variacions dels temps de retenció o problemes amb la humitat de les mostres.

Els sistemes de GC multidimensional, amb la utilització de 2 o 3 columnes, ofereixen avantatges en l'anàlisi de mostres d'aire, com la possibilitat de determinació de compostos amb un interval de volatilitat més gran, a l'analitzar la mostra amb columnes amb diferent força de retenció. Per exemple, la utilització de columnes PLOT amb columnes capil·lars de fase líquida facilita la determinació de VOCs molt lleugers ($\text{C}_2 - \text{C}_6$) i molt pesants ($\text{C}_6 - \text{C}_{12}$), en una sola anàlisi, tal i com s'esmenta més endavant, en la secció dedicada a l'anàlisi *on-line* [174].

Pel que fa al sistema de detecció, l'espectrometria de masses acoblada a la cromatografia de gasos ha esdevingut, des del seu desenvolupament a mitjans dels anys 50, una tècnica molt útil, i, en ocasions, indispensable, per a l'anàlisi química de compostos orgànics, i la tècnica més utilitzada per la determinació de mesclures de contaminants orgànics en mostres d'aire.

Quan dues tècniques com la cromatografia de gasos i l'espectrometria de masses es combinen, els avantatges són obvis. Per una banda, la GC pot separar alguns compostos volàtils i semivolàtils, però no sempre els pot detectar de forma selectiva, mentre que l'espectrometria de masses pot detectar selectivament els compostos, però no sempre els pot separar. Així, permet la identificació i quantificació de compostos orgànics volàtils i semivolàtils, d'hidrocarburs, compostos orgànics

volàtils, compostos halogenats, compostos orgànics volàtils sofrats, compostos orgànics semivolàtils, etc. aconseguint límits de detecció de sub-ng.

Pel que fa al sistema de ionització, en l'anàlisi convencional, la tècnica més utilitzada és la ionització per impacte electrònic (EI) [175], encara que s'han desenvolupat altres tècniques, capaces d'ampliar el ventall de compostos que poden ser analitzats mitjançant MS a compostos polars, de gran pes molecular o termolàbils, com la ionització química, aplicada a l'anàlisi d'aire, per exemple, per Cotte-Rodríguez *et al.* [176], per tal de determinar gasos tòxics d'emissió industrial, o per Yamada *et al.* [177], per tal de determinar bifenils policlorats en aire.

Els tipus d'analitzadors utilitzats en espectrometria de masses acoblada a cromatografia de gasos, el més habitual és el quadrupol simple, que actua com a filtre d'ions, i pot treballar en mode d'adquisició *full scan* o *single ion monitoring* (SIM). En mode *full scan* s'obté tota la informació de la mostra, mentre que en mode SIM augmenta la sensibilitat de la tècnica. Un altre detector habitual és la trampa iònica (IT), que actua emmagatzemant els ions fins al moment de la detecció, i que per aquest motiu ofereix la màxima sensibilitat en *full scan*. Permet realitzar MS^n , aïllant l'ió precursor i fragmentant-lo, prèvia optimització de l'energia de col·lisió. Un inconvenient de la trampa iònica és que presenta una capacitat limitada en el cas de coelució de compostos majoritaris, sent, per tant, més depenent de la matriu de la mostra. El detector de temps de vol (TOF) proporciona una alta resolució de les masses i resulta molt adequat per a la identificació de compostos desconeguts a partir de la seva massa exacta. Acoblat a un quadrupol simple, permet realitzar anàlisi MS/MS. Aquest detector també s'ha utilitzat en combinació amb introducció amb membrana, tal i com es menciona més endavant, en la secció dedicada a l'anàlisi *on-line* [178, 179].

1.2.3. Anàlisi *on-line*

L'anàlisi en línia dels compostos orgànics volàtils està adquirint una importància creixent en els últims anys, degut a la conscienciació del públic en general sobre els problemes mediambientals, i al continu increment de les regulacions en matèria de legislació mediambiental.

Així, l'anàlisi en línia és particularment útil per a l'estudi dels nivells de contaminants atmosfèrics en general i dels VOCs en particular, i per a la detecció a temps real de nivells puntuals de contaminació, proporcionant resultats immediats, que poden ajudar a una ràpida i apropiada resposta en el moment en què es detecta un problema. Per tant, l'anàlisi en línia és la tècnica analítica més adequada en estacions fixes i remotes de control de la qualitat de l'aire.

Tot això dóna lloc a una necessitat d'instrumentació que permeti ser utilitzada *in situ* i de forma contínua, proporcionant informació de qualitat. A més, la determinació individual de compostos orgànics requereix un pas de separació, i, per aquest propòsit, la cromatografia de gasos és una excel·lent tècnica per a l'anàlisi mediambiental *on-site*. Així, s'han desenvolupat cromatògrafs de gasos portàtils, com una alternativa més simple i amb menys cost econòmic que els models de laboratori.

Malgrat això, la interferència de la humitat i de la matriu de la mostra i els baixos nivells als quals es troben els compostos orgànics en l'aire ambiental fan necessari un pas previ de concentració, en el qual els analits són separats de la matriu i preconcentrats. A més, en l'anàlisi en línia, aquesta separació ha de dur-se a terme d'una forma contínua o *on-line* [180].

En els següents paràgrafs es descriuen les tècniques més comunes utilitzades per l'extracció i preconcentració en línia de compostos orgànics en mostres d'aire. També es fa esment d'altres tècniques aplicades a l'anàlisi *on-line* de l'aire, com l'espectrometria de masses i l'espectrometria d'absorció òptica diferencial (DOAS).

1.2.3.1 Adsorció en sorbents *on-line*

L'atrapament en sorbent sòlids, tal i com s'ha descrit en apartats anteriors, es du a terme habitualment *off-line*, amb un segon pas de preconcentració per tal de transferir els analits a la columna analítica, freqüentment mitjançant trampa freda. Per una altra banda, s'estan realitzant molts esforços per tal de desenvolupar sistemes d'atrapament en sorbent *on-line*, que permeti mesures a temps real de les concentracions de compostos orgànics en mostres d'aire. La preconcentració en sorbent *on-line* presenta l'avantatge de reduir l'error resultant de la degradació dels analits que tenen lloc durant el temps d'emmagatzematge dels tubs amb sorbent.

Les trampes criogèniques s'han utilitzat per concentrar de forma *on-line* compostos orgànics de l'aire a nivells traça [34, 181, 182]. Gómez *et al.* [183] van utilitzar un automostrejador modificat amb sistema de desorció tèrmica i preconcentració en trampa freda, i un sistema cromatogràfic amb columna dual i detector d'ionització de flama (FID), per determinacions horàries contínues de 62 VOCs. Yang *et al.* [184] i Quin *et al.* [174] van utilitzar, per tal de monitoritzar VOCs, un sistema Perkin Elmer, el qual consistia en un GC amb un sistema adaptat de desorció tèrmica. L'aire era introduït en la unitat TD a través d'un tub de Nafion, mitjançant una bomba de mostreig, a un flux controlat, durant un cert període de temps, durant el qual els analits eren retinguts en una trampa refredada amb un dispositiu electrònic Peltier. Tot seguit, els compostos eren desorbitats i injectats en el GC. En aquest cas es va utilitzar un sistema cromatogràfic multidimensional, en el que la mostra entra en la primera columna, que separa els hidrocarburs segons el seu punt d'ebullició, de C₂ a C₁₀. La primera fracció que elueix, i que correspon als compostos de C₂ a C₅, és transferida mitjançant un intercambiador de Dean a una columna Plot, on són separats i detectats per un FID. Els compostos de C₆ a C₁₀ que elueixen de la primera columna són detectats per un altre FID. La Figura I.15 mostra un esquema del sistema d'atrapament en sorbents *on-line* de Perkin-Elmer.

Maris *et al.* [185] van dissenyar un instrument per a l'anàlisi automatitzada *on-line* per a la mesura simultània dels compostos orgànics no-metànics totals i els

compostos orgànics volàtils mitjançant criotrapament de les mostres en dos trampes diferents, les quals contenen sílice fosa desactivada. Els compostos condensen en la trampa, refredada a -60°C amb pulsos de nitrogen líquid, mentre que el metà, el diòxid de carboni i la majoria de diòxid de carboni passen a través d'ella. Per tal de reduir el consum de nitrogen, Plass-Dülmer *et al.* [186] van utilitzar un sistema que permetia la immersió controlada de la trampa en nitrogen líquid.

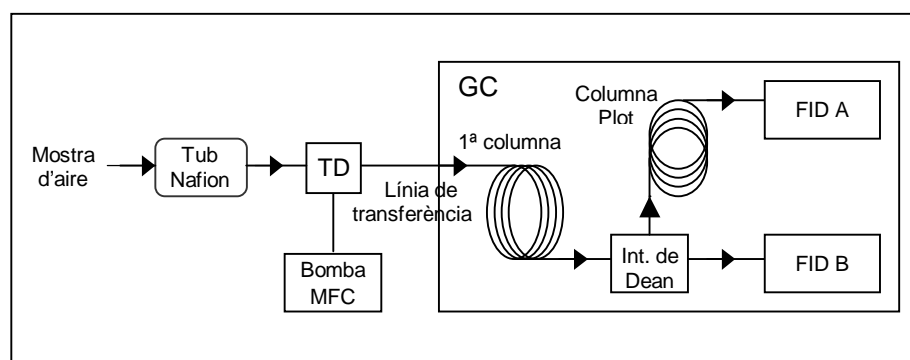


Figura I.15 Esquema d'un sistema Perkin-Elmer per a l'anàlisi *on-line* de compostos orgànics (TD: unitat de desorció tèrmica, MFC: controlador màssic de flux, GC: cromatògraf de gasos, FID: detector d'ionització de flama).

Malgrat això, les trampes criogèniques no són adequades per mostres amb un elevat nivell d'humitat, ja que aquesta pot solidificar per congel·lació, i obturar la criotrampa. La utilització de microtrampes per a la monitorització contínua *on-line* com a alternativa al criotrapament ha estat descrita per diversos autors [187-190]. Una microtrampa és un tub amb sorbent de reduïdes dimensions, i pot ser utilitzada per concentrar analits mitjançant el pas d'un flux de mostra a través seu. Posteriorment, els analits poden ser tèrmicament desorbits amb un sistema d'escalfament elèctric. Les dimensions de les microtrampes permeten una desorció ràpida dels compostos.

Quan la microtrampa es troba en conjunció amb una columna cromatogràfica, s'anomena microtrampa *on-line* (OLMT). També pot estar connectada a una vàlvula de mostreig de gas, anomenant-se en aquest cas microtrampa amb vàlvula seqüencial (SVM). Les característiques dels sistemes d'injecció basats en

microtrampes per a l'anàlisi *on-line* de compostos orgànics volàtils han estat descrites detalladament per Mitra *et al.* [190].

Aconseguir uns volums de ruptura suficientment elevats i una quantitativa desorció dels compostos d'alt pes molecular són els majors reptes de les microtrampes [187]. Així, les microtrampes són propenses a les pèrdues d'analits a causa de la superació del seu volum de ruptura, deguda a la petita quantitat de sorbent que contenen. El volum de ruptura es pot augmentar ampliant el diàmetre de la trampa, permetent una major quantitat de sorbent. Aquesta solució, però, comporta l'obtenció de bandes d'injecció més amples que redueixen l'eficàcia de la resolució cromatogràfica. Una alternativa és el sistema amb dues microtrampes, desenvolupat per Feng *et al.* [188], que incorpora una primera trampa de més gran diàmetre, amb més material adsorbent, i una segona trampa de dimensions més petites, anomenada trampa d'injecció.

Sánchez *et al.* [101, 142] van avaluar una trampa per a l'anàlisi *on-line* amb dimensions capil·lars, empaquetada amb quatre adsorbents diferents, tot ells basats en carbó, i ho van aplicar a la determinació d'una mescla de 42 compostos orgànics volàtils, amb volatilitats compreses en un interval de C₅ a C₁₂. Efectuen el mostreig en un sentit, i la desorció en sentit contrari, aconseguint la recuperació de tots els compostos excepte del metanol, i no observen efecte memòria. El principal avantatge del sistema és que pot operar *on-line*, sense la necessitat d'un injector convencional de GC ni de preconcentradors addicionals. Altres autors han descrit preconcentradors basats en multi-sorbents per a l'anàlisi *on-line* [191-193].

Els analitzadors comercials BTEX *on-line* són cromatògrafs de gasos portàtils, especialment dissenyats per la mesura dels BTEX *in situ*. La mostra d'aire és bombejada a través d'una trampa reblerta amb sorbent, per tal d'atrapar els compostos, i posteriorment són desorbts tèrmicament i transferits al cromatògraf, que incorpora un detector d'ionització de flama (FID), o un detector de fotoionització (PID) [74, 194]. Els avantatges són la possibilitat d'obtenir sèries de mostres amb un temps d'anàlisi curt (de 15 a 30 minuts), aconseguint una alta rapidesa en els

resultats. Aixó fa possible comparar i interpretar les dades quasi bé a temps real. A més, és possible establir una transmissió de les dades per xarxa, així com verificar l'estat de l'instrument. Els inconvenients són l'elevat cost, la necessitat d'un habitacle de monitorització degudament condicionat, ja que es requereix una temperatura constant de treball, i el subministrament de gas portador. Actualment, ja existeixen diferents analitzadors BTEX, com el Syntech Spectras GC955 series 600 BTEX Analyser, de Synspec B.V. (Groningen, Els Països Baixos), que preconcentra els BTEX en una precolumna reblerta amb Tenax TA, i que està equipat amb un PID, el Model 8900GC TEX Analyzer de Baseline – Mocon, Inc. (Lyons, Colorado, E.U.A.), equipat amb un PID, i el GC 5000 BTX-2 d'AMA Instruments (Ulm, Alemanya), amb una precolumna reblerta amb una combinació de carbons grafititzats, i un FID.

1.2.3.2 Extracció amb membrana

Les membranes són utilitzades per un gran nombre d'aplicacions, com filtració per microporus, osmosi inversa, diàlisi, separació de gasos, etc. En l'extracció amb membranes, els analits són transferits des d'una fase donadora a una fase acceptora, a través d'una membrana simple o múltiple, que pot ser no porosa o porosa (impregnada amb solvent). Referent a la determinació de VOCs en mostres d'aire, l'extracció en membrana és particularment atractiva en la monitorització en continu, degut a la selectivitat i al seu poder d'enriquiment, al mínim ús de solvent i al potencial d'automatització que presenta, ja que la membrana permet una extracció contínua *on-line* dels VOCs de la matriu d'aire. La mostra pot passar de forma contínua a través de la membrana, on es du a terme l'extracció quantitativa i selectiva dels analits, mentre la matriu i altres interferències són eliminades [85, 180, 195, 196]. Hylton *et al.* han realitzat recentment una revisió de l'extracció amb membrana automatitzada *on-line* [197]. La Figura I.16 mostra l'esquema del procés d'extracció amb membrana.

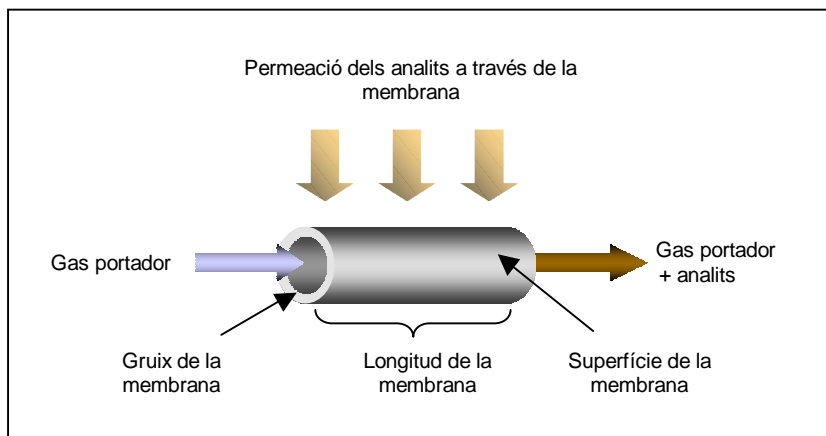


Figura I.16 Esquema del procés d'extracció amb membrana.

A) *Extracció amb membrana amb una interfase amb sorbent (MESI)*

En la tècnica MESI, desenvolupada i després millorada per Pawliszyn *et al.* [196, 198, 199], es combina un tub amb les parets de membrana, buit per l'interior, una interfase de sorbent amb desorció tèrmica i un cromatògraf de gasos. La membrana està en contacte directe amb la mostra. Els analits d'interès difonen a través d'ella, i són preconcentrats en la trampa freda amb sorbent. Un pols de temperatura expulsa els analits de la trampa, i són transferits al cromatògraf. La figura I.17 mostra l'esquema del sistema MESI.

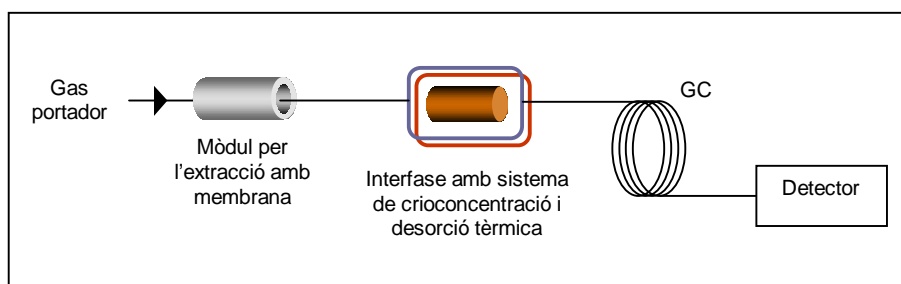


Figura I.17 Esquema del sistema MESI, amb els seus components principals.

Més endavant, aquesta tècnica es va acoblar a un sistema de GC portàtil, utilitzant una microtrampa amb sorbent reblerta amb Tenax i Carboxè. Es va seleccionar una membrana de polidimetilsiloxà (PDMS) no porosa, que proporcionava un ràpid transport dels analits degut a un alt índex de difusió, evitant al mateix temps la introducció en el sistema d'aigua i altres interferències polars. El sistema va permetre una monitorització semi-contínua, i es va incrementar la sensibilitat del sistema GC en un factor major de 100 respecte la mateixa tècnica sense la introducció del MESI. Es va aplicar a la determinació d'acetona, benzè, toluè i etilbenzè en aire de laboratori [200].

B) Espectrometria de Masses amb Introducció per Membrana (MIMS)

En la tècnica MIMS, una cara de la membrana (normalment de polidimetilsiloxà) s'exposa directament al buit de la font d'ions de l'espectròmetre de masses. L'altra cara de la membrana s'exposa directament a la mostra, amb la conseqüent permeació dels compostos orgànics a través de la paret de la membrana, seguit de la seva difusió en fase gas a la font d'ions. La Figura 1.18 mostra un esquema del sistema MIMS.

En aquesta tècnica, l'enriquiment dels analits té lloc degut a que el flux de la mostra a través de la membrana és menor que el flux dels compostos orgànics, aconseguint, en conseqüència, nivells de detecció de ng m^{-3} . Els principis i desenvolupaments recents del MIMS han estat revisats per Ketola *et al.* [201].

Encara que la introducció mitjançant membrana no ofereix la possibilitat de mostreig directe a causa de l'enriquiment que es produeix, els avantatges de la tècnica MIMS són la rapidesa de l'anàlisi, la no necessitat de tractament de la mostra, un baix cost per mostra i la possibilitat d'utilitzar-lo per monitorització contínua a llarg termini [201].

S'han desenvolupat diferents mètodes per a l'anàlisi de l'aire mitjançant MIMS, i, per exemple, Ketola *et al.* [145, 147] van dissenyar un nou dispositiu de desorció

programada amb temperatura, ja esmentat en seccions anteriors, per tal de ser utilitzat amb MIMS. La membrana de silicona es manté a alta temperatura, permetent la majoria de compostos orgànics difondre ràpidament a través de la membrana, fent possible la mesura dels compostos de baix pes molecular a nivells inferiors als nanograms, amb un temps d'anàlisi de 3-4 minuts.

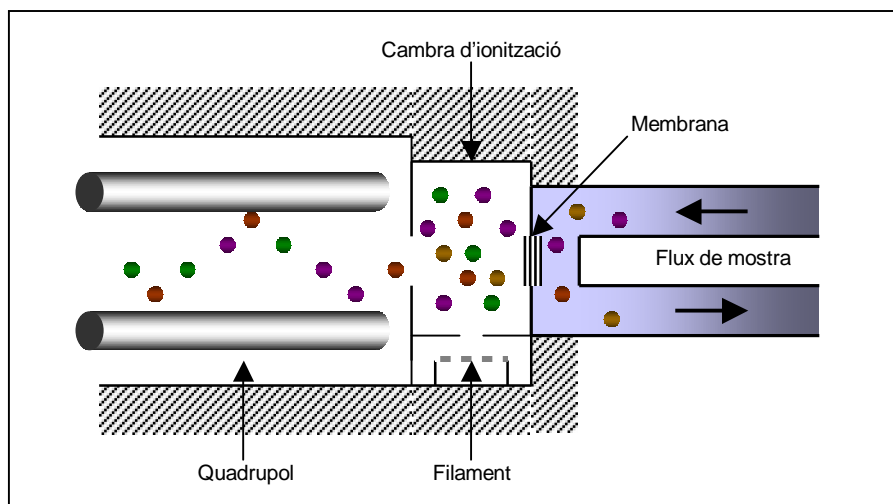


Figura 1.18 Esquema del sistema MIMS.

Bocchini *et al.* [202] van descriure el sistema d'espectrometria de masses amb preconcentració en trampa i extracció en membrana (MTF-MS), en el qual una trampa, feta amb un segment d'una columna capil·lar de pocs centímetres de llarg i reblerta amb Tenax, en conjunció amb un refredador Peltier, va ser insertada entre la membrana de silicona i l'espectròmetre de masses. Aquest dispositiu permetia la detecció de $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ de compostos aromàtics en aire. A més, el desenvolupament d'instruments portàtils de baix consum millora les capacitats del MIMS per l'anàlisi *in-situ*, i, per exemple, un espectròmetre de masses de temps de vol (TOF) incorporant un sistema d'*inlet* amb membrana va ser descrit per White *et al.* [178], mentre que, recentment, Hou *et al.* [179] han desenvolupat una interfase per membrana, acoblada a un detector TOF amb fotoionització (SPI) per a la anàlisi ràpida *on-line* de VOCs en aire.

1.2.3.3 Altres tècniques

S'esmenten en aquest apartat altres tècniques instrumentals aplicades a la determinació *on-line* de compostos orgànics volàtils en mostres atmosfèriques, com l'espectrometria de masses, i l'espectroscòpia d'absorció òptica diferencial.

Espectrometria de masses

Encara que s'utilitza de forma habitual acoblada amb la cromatografia de masses, l'espectrometria de masses és també, per ella mateixa, una de les eines més importants en l'anàlisi mediambiental a l'hora d'obtenir informació estructural i quantitativa sobre la composició d'una mostra.

Així, si bé en la majoria d'aplicacions la mostra és introduïda en l'espectròmetre de masses mitjançant una columna cromatogràfica capil·lar, la introducció de la mostra a través de membrana ha estat estudiada per a la seva utilització en l'anàlisi de mostres d'aire, oferint, tal i com s'ha descrit a la secció anterior, una especial aplicabilitat a l'anàlisi semicontinu o a temps real.

Una altra aplicació de l'espectrometria de masses a l'anàlisi *on-line* de mostres d'aire és la tècnica *selected ion flow tube mass spectrometry* (SIFT-MS), la qual és de recent aparició, i s'està utilitzant cada cop més per a l'anàlisi a temps real dels compostos orgànics volàtils. SIFT-MS quantifica traces d'aquests compostos mitjançant reacció amb ions precursors (H_3O^+ , O_2^+ i NO^+), en un flux ràpid d'heli. Els ions precursors, que són generats en una font de microones i seleccionats amb un filtre de masses, s'injecten en el gas portador, on, gràcies a la temperatura a què es troba aquest, reaccionen amb els analits de la mostra, introduïts mitjançant un capil·lar, a un flux conegut. La reacció produeix ions característics, que són analitzats mitjançant un detector de quadrupol [203, 204]. Si es coneix la constant cinètica de la reacció entre el compost d'interès els ions precursors, la quantificació del compost volàtil es pot dur a terme sense la necessitat d'estàndards de calibració [205]. Els últims instruments SIFT-MS són capaços de la quantificació a temps real

de gasos a nivells de $\mu\text{g m}^{-3}$ en aire humit [203]. Així, encara que la tècnica SIFT-MS no du a terme la separació cromatogràfica dels analits, és una tècnica molt més ràpida, trobant aplicació, entre d'altres, en la monitorització *on-line* d'aire ambient [204]. La Figura I.19 mostra un esquema del sistema SIFT-MS.

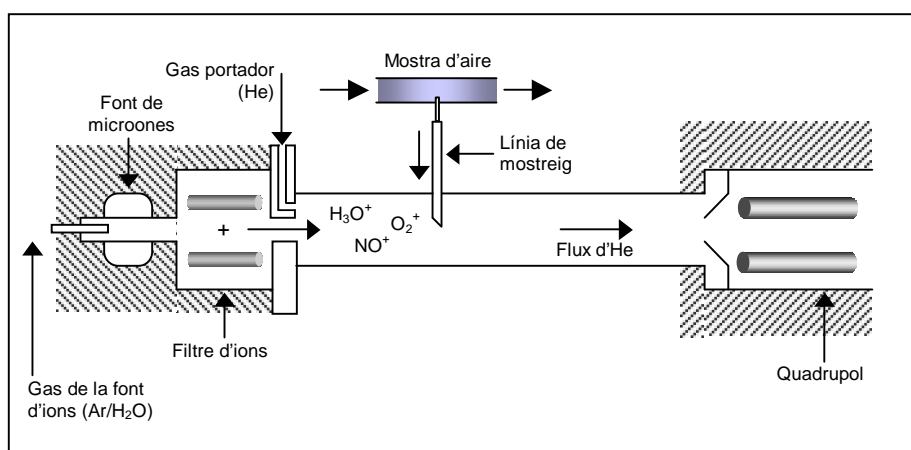


Figura I.19 Esquema del sistema SIFT-MS.

Espectroscopia d'absorció òptica diferencial

Tal i com ja s'ha esmentat abans, en aquest apartat s'ha volgut fer referència també a l'espectroscòpia d'absorció òptica diferencial (DOAS), degut a que és una tècnica bastant utilitzada per a la monitorització *on-line* de contaminants en aire. Si bé la tècnica DOAS va ser descrita primerament per a la determinació de formaldehid, ozó i òxid de nitrogen [74], en els últims anys ha estat aplicada també a diferents compostos, incloent òxids de nitrogen, sofre, halogens i diferents hidrocarburs aromàtics, en especial, els BTEX [11, 17, 206].

La tècnica DOAS està basada en el fet de que tots els compostos químics absorbeixen llum a longituds d'ona específiques. L'absorció a través d'un pas de llum és proporcional a l'absortivitat, a la concentració dels compostos i a la longitud

del pas de llum. La concentració es calcula a partir dels valors d'absorbància diferencials a les longituds d'ona seleccionades, d'acord amb la llei de Beer.

L'equipament DOAS consisteix en una font de llum (una làmpada de xenó), un espectrofotòmetre i un detector. El feix de llum és dirigit a un reflector, situat a una distància d'entre 200 i 1000 m, que reflexa la llum i la retorna, en sentit contrari, al detector. La llum, que ha viatjat a través de l'atmosfera, du informació dels compostos gasosos presents al llarg del recorregut [207]. Els millors resultats s'obtenen en bones condicions de visibilitat i condicions meteorològiques homogènies. Malgrat això, els nivells de detecció per aquesta tècnica són relativament alts (de l'entorn d' $1 \mu\text{g m}^{-3}$).

L'absorbància de llum es mesura de forma semi-contínua en l'interval de longitud d'ona d'interès, que és de 250 a 290 nm pels BTEX, en el qual es troben interferències de l'oxigen, ozó i diòxid de sofre [11, 208]. Lee *et al.* [208] van introduir un mètode per eliminar aquestes interferències. Malgrat això, interferències degudes a la presència d'altres hidrocarburs monoaromàtics amb absorbància similar poden limitar aquesta tècnica.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

I.3 BILIOGRAFIA

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

- [1] J. Dewulf and H. Van Langenhove, *J. Chromatogr. A*, 843 (1999) 163.
- [2] Desauziers, *Trends Anal. Chem.*, 23 (2004) 252.
- [3] R.M. Harrison, *El medio ambiente. Introducción a la química medioambiental y a la contaminación*. Editorial Acribia, S.A., Zaragoza, 2003.
- [4] GENCAT, Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient, Barcelona, 2003. *Atmosfera*, <http://gencat.net> (consulta: 18 juny 2008).
- [5] T.D. Potter and B.R. Colman, *Handbook of Weather, Climate, and Water. Atmospheric Chemistry, Hydrology, and Societal Impacts*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003.
- [6] M. Stracquadanio, G. Apollo and C. Trombini, *Water Air Soil Poll.*, 179 (2007) 227.
- [7] P. Bruno, M. Caselli, G. de Gennaro and M. Tutino, *Talanta*, 72 (2007) 1357.
- [8] A. Valavanidis, K. Fiotakis, T. Vlahogianni, E.B. Bakeas, S. Triantafyllaki, B. Paraskevoupoulou and M. Dassenakis, *Chemosphere*, 65 (2006) 760.
- [9] *Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades*. BOE núm. 33, 7 de febrero de 2003.
- [10] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Compendium Method TO-17: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using active sampling onto sorbent tubes*, EPA/625/R-96/010b.
- [11] D. Brocco, R. Fratarcangeli, L. Lepore, M. Petricca and I. Ventrone, *Atmos. Environ.*, 31 (1997) 557.
- [12] K. Wark and C.F. Warner, *Contaminación del aire. Origen y control*. Grupo Noriega Editores, Balderas, México, 2000.
- [13] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 1995. *Toxicology Information Sheets*, <http://www.atsdr.cdc.gov/> (consulta: 14 juny 2008).
- [14] I.E. Sitaras, E.B. Bakeas and P.A. Siskos, *Sci. Total Environ.*, 327 (2004) 249.
- [15] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Air Toxics Web Site*, <http://www.epa.gov/ttn/atw/> (consulta: 20 agost 2008).
- [16] E. Cetin, M. Odabasi and R. Seyfioglu, *Sci. Total Environ.*, 312 (2003) 103.

- [17] T. Lin, U. Sree, S. Tseng, K.H. Chiu, C. Wu and J. Lo, *Atmos. Environ.*, 38 (2004) 4111.
- [18] P.D. Kalabokas, J. Hatzianestis, J.G. Bartzis and P. Papagiannakopoulos, *Atmos. Environ.*, 35 (2001) 2545.
- [19] X. Wang, G. Sheng, J. Fu, C. Chan, S. Lee, L.Y. Chan and Z. Wang, *Atmos. Environ.*, 36 (2002) 5141.
- [20] NSC, National Safety Council, Washington, 1999. *Air Quality Notes*, <http://www.nsc.org/index.htm> (consulta: 21 juny 2008).
- [21] King's College London, Environmental Research Group. *The London Air Quality Network*, <http://www.londonair.org.uk/london/asp/default.asp> (consulta: 28 agost 2008).
- [22] Ayuntamiento de Madrid, 2007. *Calidad del Aire*, <http://www.mambiente.munimadrid.es/opencms/opencms/calair> (consulta: 29 agost 2008).
- [23] European's Union's INTERREG IIIC Programme, Common Information to European Air (CITEAIR), 2004. *Air Quality in Europe*, <http://airqualitynow.eu> (consulta: 28 agost 2008).
- [24] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Air Now*, <http://epa.gov> (consulta: 10 juny 2008).
- [25] *Decreto 833/1975, de 6 de febrero, por el que se desarrolla la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico*. BOE núm. 96, 22 de abril de 1975.
- [26] *Directiva 1999/13/CE del Consell d'11 de març de 1999 relativa a la limitació de les emissions de compostos orgànics volàtils degudes a l'ús de dissolvents orgànics en determinades activitats i instal.lacions*. DOCE núm. L 85, 29 de març de 1999.
- [27] *Real Decreto 363/1995 de 10 de marzo de 1995, por el que se aprueba el Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas*. BOE núm. 133, 5 de junio de 1995.
- [28] *Programa nacional de reducción progresiva de emisiones nacionales de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos*

- volátiles (VOCs) y amoniaco (NH₃). Anexo de la Resolución de 11 de septiembre de 2003. BOE núm. 228, 23 de septiembre de 2003.*
- [29] *Directiva 2001/81/CE del Parlament Europeu i del Consell de 23 d'octubre de 2001 sobre sostres nacionals d'emissió de determinats contaminants atmosfèrics. DOCE núm. 309, 27 de novembre de 2001.*
- [30] *Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. BOE núm. 260, 30 de octubre de 2002.*
- [31] *Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en aire ambiente. BOE núm. 11, 13 de enero de 2004.*
- [32] *Directiva 96/62/CE del Consell de 27 de setembre de 1996 sobre avaluació i gestió de la qualitat de l'aire ambient. DOCE núm. L 296, 21 de novembre de 1996.*
- [33] *Directiva 2004/107/CE del Parlament Europeu i del Consell de 15 de decembre de 2004, relativa a l'arsènic, el cadmi, el mercuri, el níquel i els hidrocarburs aromàtics policíclics en l'aire ambient. DOCE núm. L 23, 26 de gener de 2005.*
- [34] M. Navazo, N. Durana, L. Alonso, J.A. García, J.L. Ildardia, M.C. Gómez and G. Gangoiti, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 83 (2003) 199.
- [35] V. Fernández, P. López, S. Muniategui, D. Prada, E. Fernández and X. Tomàs, *Sci. Total Environ.*, 334-335 (2004) 167.
- [36] V. Fernández, P. López, S. Muniategui and D. Prada, *Fresen. Environ. Bull.*, 14 (2005) 368.
- [37] M.T. Bomboí, A. Pérez, B. Rodriguez, D. Galán, A. Díaz and R. Fernández, *Fresen. Environ. Bull.*, 11 (2002) 437.
- [38] O. Baroja, E. Rodríguez, Z. Gomez de Balugera, A. Goicolea, N. Unceta, C. Sampedro, A. Alonso and R.J. Barrio, *J. Environ. Sci. Heal.*, A40 (2005) 343.
- [39] R.T. O'Donoghue and B.M. Broderick, *Environ. Monit. Assess.*, 132 (2007) 491.
- [40] A. Niedojadlo, K.H. Becker, R. Kurtenbach and P. Wiesen, *Atmos. Environ.*, 41 (2007) 7108.
- [41] A. Papadopoulos, C. Vassilakos, J. Hatzianestis, T. Maggos and J.G. Bartzis, *Fresen. Environ. Bull.*, 14 (2005) 498.

- [42] N. Yassaa, B. Youcef and A. Cecinato, *J. Chromatogr. A*, 846 (1999) 287.
- [43] J.F. Pankow, W. Luo, L.M. Isabelle, D.A. Bender and R.J. Baker, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 5213.
- [44] E.M. Martins, G. Arbilla, G.F. Bauerfeldt and M. de Paula, *Chemosphere*, 67 (2007) 2096.
- [45] L. Zhao, X. Wang, Q. He, H. Wang, G. Sheng, L.Y. Chan, J. Fu and D.R. Blake, *Atmos. Environ.*, 38 (2004) 6177.
- [46] A. Srivastava, A.E. Joseph, S. Patil, A. More, R.C. Dixit and M. Prakash, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 59.
- [47] S.S. Park, Y.J. Kim and C.H. Kang, *Atmos. Environ.*, 36 (2002) 2917.
- [48] M. Mandalakis, M. Tsapakis, A. Tsoga and E.G. Stephanou, *Atmos. Environ.*, 36 (2002) 4023.
- [49] M.C.H. Lim, G.A. Ayoko and L. Morawska, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 463.
- [50] X. Bi, G. Sheng, P. Peng, Y. Chen, Z. Zhang and J. Fu, *Atmos. Environ.*, 37 (2003) 289.
- [51] J. Duan, X. Bi, J. Tan, G. Sheng and J. Fu, *Atmos. Res.*, 78 (2005) 190.
- [52] H. Sharma, V.K. Jain and Z.H. Khan, *Chemosphere*, 66 (2007) 302.
- [53] A. Cincinelli, M. Del Bubba, T. Martellini, A. Gambaro and L. Lepri, *Chemosphere*, 68 (2007) 472.
- [54] Y. Tasdemir and F. Esen, *Atmos. Res.*, 84 (2007) 1.
- [55] K. Ravindra, L. Bencs, E. Wauters, J. de Hoog, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Berghmans and R. Van Grieken, *Atmos. Environ.*, 40 (2006) 771.
- [56] V. Camel and M. Caude, *J. Chromatogr. A*, 710 (1995) 3.
- [57] D.K.W. Wang and C.C. Austin, *Anal. Bioanal. Chem.*, 386 (2006) 1089.
- [58] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Compendium Method TO-14A: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography*, EPA/625/R-96/010b.
- [59] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Compendium Method TO-15: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography*, EPA/625/R-96/010b.

- [60] S.M. Bortnick and S.L. Stetzer, *Atmos. Environ.*, 36 (2002) 1783.
- [61] H. Guo, S.C. Lee, P.K.K. Louie and K.F. Ho, *Chemosphere*, 57 (2004) 1363.
- [62] C.M. Berkowitz, C. Spicer and P. Doskey, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 3383.
- [63] J.-H. Tsai, Y.-C. Hsu and J.Y. Yang, *Sci. Total Environ.*, 328 (2004) 131.
- [64] B. Tolnai, J. Hlavay, D. Möller, H. Prümke, H. Becker and M. Dostler, *Microchem. J.*, 67 (2000) 163.
- [65] C. Chang, S. Lo, J. Lo and J. Wang, *Atmos. Environ.*, 37 (2003) 4747.
- [66] B. Barletta, S. Meinardi, F. Sherwood, C.Y. Chan, X. Wang, S. Zou, L.Y. Chan and D.R. Blake, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 5979.
- [67] L.T. Molina, C.E. Kolb, B. de Foy, B.K. Lamb, W.H. Brune, J.L. Jimenez, R. Ramos-Villegas, J. Sarmiento, V.H. Paramo-Figueroa, B. Cardenas, V. Gutierrez-Avedoy and M.J. Molina, *Atmos. Chem. Phys.*, 7 (2007) 2447.
- [68] C. Hung-Lung, T. Jiun-Horng, C. Shih-Yu, L. Kuo-Hsiung and M. Sen-Yi, *Atmos. Environ.*, 41 (2007) 1848.
- [69] H. Guo, K.L. So, I.J. Simpson, B. Barletta, S. Meinardi and D.R. Blake, *Atmos. Environ.*, 41 (2007) 1456.
- [70] L. Zhou, Y. Zeng, P.D. Hazlett and V. Matherne, *Anal. Chim. Acta*, 596 (2007) 156.
- [71] C. Hung-Lung, H. Ching-Shyung, C. Shih-Yu, W. Ming-Ching, M. Sen-Yi and H. Yao-Sheng, *Sci. Total Environ.*, 381 (2007) 200.
- [72] C. Alves, P. Gomes and C. Pio, *Int. J. Environ. Pollution*, 32 (2008) 3.
- [73] K.-H. Kim and S.-Y. Park, *Atmos. Environ.*, 42 (2008) 5061.
- [74] A. Kumar and I. Viden, *Environ. Monit. Assess.*, 131 (2007) 301.
- [75] S. Cariou and J.M. Guillot, *Anal. Bioanal. Chem.*, 384 (2006) 468.
- [76] J.-H. Lee, S.M. Hwang, D.W. Lee and G.S. Heo, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 23 (2002) 488.
- [77] A.T. Nielsen and S. Jonsson, *J. Chromatogr. A*, 963 (2002) 57.
- [78] D.K.W. Wang and C.C. Austin, *Anal. Bioanal. Chem.*, 386 (2006) 1099.
- [79] V. Larroque, V. Desauziers and P. Mocho, *J. Environ. Monitor.*, 8 (2006) 106.
- [80] F.V. Parreira, C.R. de Carvalho and Z. de Lourdes Cardeal, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 70 (2003) 957.
- [81] G. Mangani, A. Berloni and M. Maione, *J. Chromatogr. A*, 988 (2003) 167.

- [82] J. Namiesnik and W. Wardencki, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 73 (1999) 269.
- [83] K. Dettmer and W. Engewald, *Chromatographia*, 57 (2003) S339.
- [84] F. Palluau, P. Mirabel and M. Millet, *Environ. Chem. Lett.*, 5 (2007) 51.
- [85] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte and H. Van Langenhove, *J. Chromatogr. A*, 1153 (2007) 130.
- [86] P.S. Rao, M.F. Ansari, A.G. Gavane, V.I. Pandit, P. Nema and S. Devotta, *Environ. Monit. Assess.*, 128 (2007) 323.
- [87] T. Elbir, B. Cetin, E. Cetin, A. Bayram and M. Odabasi, *Environ. Monit. Assess.*, 133 (2007) 149.
- [88] J.P. Gromiec, W. Wesolowski, S. Brzezniński, K. Wróblewska-Jakubowska and M. Kucharska, *J. Environ. Monitor.*, 4 (2002) 1054.
- [89] P. Kaluzny, S. Chazal, V. Jacob, F. Tripoli, P. Baussand and P. Foster, *Fresen. Environ. Bull.*, 10 (2001) 520.
- [90] N. Kiliç, E. Tan and S. Güçer, *Fresen. Environ. Bull.*, 13 (2004) 394.
- [91] R.A. Hallama, E. Rosenberg and M. Grasserbauer, *J. Chromatogr. A*, 809 (1998) 47.
- [92] Ö.O. Kuntasal, D. Karman, D. Wang, S.G. Tuncel and G. Tuncel, *J. Chromatogr. A*, 1099 (2005) 43.
- [93] A. Ribes, G. Carrera, E. Gallego, X. Roca, M.J. Berenguer and X. Guardino, *J. Chromatogr. A*, 1140 (2007) 44.
- [94] C. Wu, M. Lin, C. Feng, K. Yang, Y. Lo and J. Lo, *J. Chromatogr. A*, 996 (2003) 225.
- [95] C. Wu, C. Feng, Y. Lo, T. Lin and J. Lo, *Chemosphere*, 56 (2004) 71.
- [96] J. Zhu, R. Newhook, L. Marro and C.C. Chan, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 3964.
- [97] M. Harper, *J. Chromatogr. A*, 885 (2000) 129.
- [98] M. Ulman and Z. Chilmonczyk, *Chem. Anal. Warsaw*, 52 (2007) 173.
- [99] J.F. Pankow, W. Luo, L.M. Isabelle, K.M. Hart and D.F. Hagen, *J. Chromatogr. A*, 732 (1996) 317.
- [100] NIOSH, The National Institute for Occupational Safety and Health, *Manual of Analytical Methods for sampling and analysis of contaminants in workplace air*,

- blood and urine of workers who are occupationally exposed*. NIOSH, Washington DC, 1994.
- [101] J.M. Sánchez and R.D. Sacks, *J. Sep. Sci.*, 28 (2005) 22.
- [102] K. Ventura, M. Dostál and J. Churáček, *J. Chromatogr. A*, 642 (1993) 379.
- [103] N.A. Martin, D.J. Marlow, M.H. Henderson, B.A. Goody and P.G. Quincey, *Atmos. Environ.*, 37 (2003) 871.
- [104] A. Roche, R. Thevenet, V. Jacob, P. Kaluzny, C. Ferrari, P. Baussand and P. Foster, *Atmos. Environ.*, 33 (1999) 1905.
- [105] B. Tolnai, A. Gelencsér, C. Gál and J. Hlavay, *Anal. Chim. Acta*, 408 (2000) 117.
- [106] S. Uchiyama, M. Asai and S. Hasegawa, *Atmos. Environ.*, 33 (1999) 1913.
- [107] M. Partyka, B. Zabiegala, J. Namiesnik and A. Przyjazny, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 37 (2007) 51.
- [108] A. Pennequin-Cardinal, H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner and J.C. Galloo, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 2535.
- [109] B. Strandberg, A. Sunesson, K. Olsson, J. Levin, G. Ljungqvist, M. Sundgren, G. Sällsten and L. Barregard, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 4101.
- [110] B. Strandberg, A. Sunesson, M. Sundgren, J. Levin, G. Sällsten and L. Barregard, *Atmos. Environ.*, 40 (2006) 7686.
- [111] R. Topp, J. Cyrus, I. Gebefügi, J. Schnelle-Kreis, K. Richter, H.-E. Wichmann and J. Heinrich, *J. Environ. Monitor.*, 6 (2004) 807.
- [112] P.P. Ballesta, R.A. Field, R. Connolly, N. Cao, A. Baeza and E. De Saeger, *Atmos. Environ.*, 40 (2006) 3355.
- [113] S. Batterman, C. Jia and G. Hatzivasilis, *Environ. Res.*, 104 (2007) 224.
- [114] O. Hertel, S.S. Jensen, H.V. Andersen, F. Palmgren, P. Wahlin, H. Skov, I.V. Nielsen, M. Sorensen, S. Loft and O. Raaschou-Nielsen, *Pure Appl. Chem.*, 73 (2001) 137.
- [115] V. Cocheo, P. Sacco, C. Boaretto, E. De Saeger, P. Perez-Ballesta, H. Skov, E. Goelen, N. Gonzalez and A. Baeza-Caracena, *Nature*, 404 (2000) 141.
- [116] P. Bruno, M. Caselli, G. de Gennaro and M. Tutino, *J. Atmos. Chem.*, 54 (2006) 177.

- [117] L.A. Smith, T.H. Stock, K.C. Chung, S. Mukerjee, X.J.L. Liao, C. Stallings and M. Afshar, *Environ. Monit. Assess.*, 128 (2007) 369.
- [118] S. Vardoulakis, N. Gonzalez-Flesca and B.E.A. Fisher, *Atmos. Environ.*, 36 (2002) 1025.
- [119] M. Bates, N. Gonzalez-Flesca, V. Cocheo and R. Sokhi, *Analyst*, 122 (1997) 1484.
- [120] P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. de Gennaro and M. de Rienzo, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 1347.
- [121] N. Yamamoto, T. Matsubasa, N. Kumagai, S. Mori and K. Suzuki, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 484.
- [122] K. Dettmer and W. Engewald, *Anal. Bioanal. Chem.*, 373 (2002) 490.
- [123] M. Czaplicka and K. Klejnowski, *J. Chromatogr. A*, 976 (2002) 369.
- [124] J. Pollmann, D. Helming, J. Hueber, D. Tanner and P.P. Tans, *J. Chromatogr. A*, 1134 (2006) 1.
- [125] H. Rothweiler, P.A. Wägner and C. Schlatter, *Atmos. Environ.*, 25 (1991) 231.
- [126] J. Hollender, F. Sandner, M. Möller and W. Dott, *J. Chromatogr. A*, 962 (2002) 175.
- [127] N.V. Kovaleva, Y.S. Nikitin and T.A. Rudnitskaya, *J. Anal. Chem.*, 52 (1997) 334.
- [128] J. Volden, Y. Thomassen, T. Greibrokk, S. Thorud and P. Molander, *Anal. Chim. Acta*, 530 (2005) 263.
- [129] P. Fastyn, W. Kornacki, T. Gierczak, J. Gawlowski and J. Niedzielski, *J. Chromatogr. A*, 1078 (2005) 7.
- [130] T. Wu, G. Wu, H. K and J. W, *J. Chromatogr. A*, 1105 (2005) 168.
- [131] P. López, R. Batlle, C. Nerín, J. Cacho and V. Ferreira, *J. Chromatogr. A*, 1139 (2007) 36.
- [132] Q. Li, D. Yuan and Q. Lin, *J. Chromatogr. A*, 1026 (2004) 283.
- [133] C.M. Hussain, C. Saridara and S. Mitra, *J. Chromatogr. A*, 1185 (2008) 161.
- [134] M. Odabasi, O. Ongan and E. Cetin, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 3763.
- [135] C. Gariazzo, A. Pelliccioni, P. Di Filippo, F. Sallusti and A. Cecinato, *Water Air Soil Poll.*, 167 (2005) 17.

- [136] V. Fernández, P. López, S. Muniategui, D. Prada, E. Fernández and X. Tomàs, *Anal. Lett.*, 37 (2004) 3313.
- [137] A. Srivastava, *Environ. Monit. Assess.*, 107 (2005) 363.
- [138] A. Srivastava, A.E. Joseph, A. More and S. Patil, *Environ. Monit. Assess.*, 109 (2005) 227.
- [139] A. Statheropoulos, A. Agapiou and G. Pallis, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 4639.
- [140] K.-H. Kim, Y.J. Choi, E.C. Jeon and Y. Sunwoo, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 1103.
- [141] F. Mangani, M. Maione, L. Lattanzi and J. Arduini, *Atmos. Environ.*, 34 (2000) 5303.
- [142] J.M. Sánchez and R.D. Sacks, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 978.
- [143] W. Kornacki, P. Fastyn, J. Gawlowski, T. Gierczak and J. Niedzielski, *Analyst*, 130 (2005) 632.
- [144] C.-Y. Peng and S. Batterman, *J. Environ. Monitor.*, 2 (2000) 313.
- [145] R.A. Ketola, J.T. Kiuru, V. Tarkiainen, J.T. Kokkonen, K. Räsänen and T. Kotiaho, *Anal. Chim. Acta*, 562 (2006) 245.
- [146] L. Morris, D.J. Caruana and D.E. Williams, *Meas. Sci. Technol.*, 13 (2002) 603.
- [147] R.A. Ketola, C. Gron and F.R. Lauritsen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 12 (1998) 773.
- [148] B.M. Ross and N. Vermeulen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 21 (2007) 3608.
- [149] Y. Chen and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 2004.
- [150] M. Chai and J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 693.
- [151] P. Pastore, G. Favaro, D. Badocco and I. Lavagnini, *Ann. Chim.*, 95 (2005) 741.
- [152] K. Ridgway, S.P.D. Lalljie and R.M. Smith, *J. Chromatogr. A*, 1153 (2007) 36.
- [153] F.M. Musteata and J. Pawliszyn, *Trends Anal. Chem.*, 26 (2007) 36.
- [154] M. Jia, J.A. Koziel and J. Pawliszyn, *Field. Anal. Chem. Tech.*, 4(2-3) (2000) 73.
- [155] K. Li, A. Santilli, M. Goldthorp, S. Whitar, P. Lambert and M. Fingas, *J. Hazard. Mater.*, 83 (2001) 83.
- [156] S. Tumbiolo, J.F. Gal, P.C. Maria and O. Zerbinati, *Ann. Chim.*, 95 (2005) 757.

- [157] A. Saba, A. Cuzzola, A. Raffaelli, S. Pucci and P. Salvadori, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 15 (2001) 2404.
- [158] C. Domeño, F. Martínez and L. Campo, *Anal. Chim. Acta*, 524 (2004) 51.
- [159] J. Namiesnik, B. Zygmunt and A. Jastrzebska, *J. Chromatogr. A*, 885 (2000) 405.
- [160] C. Haberhauer-Troyer, E. Rosenberg and M. Grasserbauer, *J. Chromatogr. A*, 848 (1999) 305.
- [161] J.A. Koziel, J. Noah and J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2001) 1481.
- [162] J. Namiesnik, D. Gorlo, W. Zygmunt and B. Zygmunt, *Analysis*, 26 (1998) 170.
- [163] G. Xiong, J.A. Koziel and J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 1025 (2004) 57.
- [164] E.G. Stephanou and N.E. Stratigakis, *J. Chromatogr. A*, 644 (1993) 141.
- [165] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Compendium Method TO-9A: Determination of Polychlorinated, Polybrominated and Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Ambient Air*, EPA/625/R-96/010b.
- [166] USEPA, US Environmental Protection Agency, 1999. *Compendium Method TO-13A: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)*, EPA/625/R-96/010b.
- [167] L.-B. Liu, Y. Hashi, M. Liu, Y. Wei and J.-M. Lin, *Anal. Sci.*, 23 (2007) 667.
- [168] J. Cheng, T. Yuan, Q. Wu, W. Zhao, H. Xie, Y. Ma, J. Ma and W. Wang, *Water Air Soil Poll.*, 183 (2007) 437.
- [169] A.O. Barakat, *Water Air Soil Poll.*, 139 (2002) 289.
- [170] M. Lodovici, M. Venturini, E. Marini, D. Grechi and P. Dolara, *Chemosphere*, 50 (2003) 377.
- [171] M.-C. Wei, W.-T. Chang and J.-F. Jen, *Anal. Bioanal. Chem.*, (2007)
- [172] H. Yagoh, H. Murayama, T. Suzuki, Y. Tominaga, N. Shibuya and Y. Masuda, *Anal. Sci.*, 22 (2006) 583.
- [173] P. Di Filippo, C. Riccardi, C. Gariazzo, F. Incoronato, D. Pomata, S. Spicaglia and A. Cecinato, *J. Environ. Monitor.*, 9 (2007) 275.
- [174] Y. Qin, T. Walk, R. Gary, X. Yao and S. Elles, *Atmos. Environ.*, 41 (2007) 6018.

- [175] A. Muñoz Llamas, C. Bosch Ojeda and F. Sanchez Rojas, *App. Spectrosc. Rev.*, 42 (2007) 345.
- [176] I. Cotte-Rodríguez, D.R. Justes, S.G. Nanita, R.J. Noll, C.C. Mulligan, N.L. Sanders and R.G. Cooks, *Analyst*, 131 (2006) 579.
- [177] M. Yamada, M. Suga, I. Waki, M. Sakamoto and M. Morita, *Int. J. Mass Spectrom.*, 244 (2005) 65.
- [178] A.J. White, *Rev. Sci. Instrum.*, 69 (1998) 565.
- [179] K. Hou, J. Wang and L. Haiyang, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 21 (2007) 3554.
- [180] N. Zhu, Z. Li and S. Mitra, *J. Microcol. Sep.*, 10 (1998) 393.
- [181] A. Borbon, H. Fontaine, M. Veillerot, N. Locoge, J.C. Galloo and R. Guillermo, *Atmos. Environ.*, 35 (2001) 3749.
- [182] S. Reimann, P. Calanca and P. Hofer, *Atmos. Environ.*, 34 (2000) 109.
- [183] M.C. Gómez, N. Durana, M. Navazo, L. Alonso, J.A. García and J.L. Ildia, *Anal. Chim. Acta*, 524 (2004) 41.
- [184] K. Yang, C. Ting, J. Wang, O.W. Wingenter and C. Chan, *Atmos. Environ.*, 39 (2004) 2829.
- [185] C. Maris, M.Y. Chung, R. Lueb, U. Krischke, R. Meller, M.J. Fox and S.E. Paulson, *Atmos. Environ.*, 37 (2003) S149.
- [186] C. Plass-Dülmer, K. Michl, R. Ruf and H. Berresheim, *J. Chromatogr. A*, 953 (2002) 175.
- [187] C. Feng and S. Mitra, *J. Microcol. Sep.*, 12 (2000) 267.
- [188] C. Feng and S. Mitra, *J. Chromatogr. A*, 805 (1998) 169.
- [189] C. Thammakhet, P. Thavarungkul, R. Brukh, S. Mitra and P. Kanatharana, *J. Chromatogr. A*, 1072 (2005) 243.
- [190] S. Mitra, Y.H. Xu, W. Chen and A. Lai, *J. Chromatogr. A*, 727 (1996) 111.
- [191] C.-J. Lu and E.T. Zellers, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 3449.
- [192] C.-J. Lu and E.T. Zellers, *Analyst*, 127 (2002) 1061.
- [193] Y.-C. Su, C.-C. Chang and J.-L. Wang, *J. Chromatogr. A*, 1201 (2008) 134.
- [194] U. Wideqvist, V. Vesely, C. Johansson, A. Potter, E. Brorström-Lundén, K. Sjöberg and T. Jonsson, *Atmos. Environ.*, 37 (2003) 1963.
- [195] S. Mitra, L. Zhang, N. Zhu and X. Guo, *J. Microcol. Sep.*, 8 (1996) 21.

- [196] M.J. Yang, S. Harms, Y.Z. Luo and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 1339.
- [197] K. Hylton and S. Mitra, *J. Chromatogr. A*, 1152 (2007) 199.
- [198] A. Segal, T. Górecki, P. Mussche, J. Lips and J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 873 (2000) 13.
- [199] Y.Z. Luo, M. Adams and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 248.
- [200] X. Liu and J. Pawliszyn, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 85 (2005) 1189.
- [201] R.A. Ketola, T. Kotiaho, M.E. Cisper and T.M. Allen, *J. Mass Spectrom.*, 37 (2002) 457.
- [202] P. Bocchini, R. Pozzi, C. Andalò and G.C. Galletti, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 3824.
- [203] D. Smith and P. Španel, *Mass Spectrom. Rev.*, 24 (2005) 661.
- [204] A. Amman, P. Španel and D. Smith, *Mini-Rev. Med. Chem.*, 7 (2007) 115.
- [205] P. Španel, K. Dryahina and D. Smith, *Int. J. Mass Spectrom.*, 249/250 (2006) 230.
- [206] G. Barrefors, *Sci. Total Environ.*, 196 (1997) 99.
- [207] I. Pundt, K.-U. Mettendorf, T. Laepple, V. Knab, P. Xie, J. Lösch, C.v. Friedeburg, U. Platt and T. Wagner, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 967.
- [208] C. Lee, Y.J. Choi, J.S. Jung, J.S. Lee, K.H. Kim and Y.J. Kim, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 2225.

II. PART EXPERIMENTAL I RESULTATS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

En aquest capítol es presenta la part experimental i els resultats obtinguts al llarg de la realització d'aquesta tesi, encaminada a l'estudi de la contaminació atmosfèrica en la zona del Camp de Tarragona mitjançant la determinació de diferents famílies de contaminants que es troben presents a l'aire. Els resultats es presenten en forma d'articles científics. La llista dels articles està inclosa a l'Annex II, i com es pot veure, alguns d'ells estan ja publicats, mentre que d'altres estan pendents de publicació.

Els motius que van encoratjar la realització de la present Tesi Doctoral van ser, per una banda, la forta presència de la indústria química en el Camp de Tarragona, la qual ha esdevingut en els últims anys motiu d'una creixent preocupació de la població pel que fa als efectes de les emissions industrials sobre la salut i el medi ambient, i, en determinades zones concretes, la presència de fonts d'habituals molèsties olfactivas, que afecten especialment els seus habitants. A més, cal afegir-hi la no existència de dades pel que fa als nivells individualitzats de compostos orgànics volàtils i semi-volàtils en l'atmosfera d'aquesta regió.

Cal destacar, a més, l'interès que aquest tipus d'estudis ha despertat en l'Administració, i que ha conduït concretament a la signatura de dos convenis de col·laboració. S'obre així mateix la possibilitat de nous i futurs treballs, i el que és més important, l'establiment d'un control i vigilància per part dels organismes públics pel que fa a aquest tipus de contaminació, que de ben segur donarà lloc a un major coneixement sobre la contaminació atmosfèrica al Camp de Tarragona a les mateixes administracions, als especialistes en salut pública i a la població en general.

Així doncs, com s'ha esmentat abans, el primer objectiu d'aquesta tesi ha estat el desenvolupament dels mètodes analítics necessaris per a la determinació de compostos orgànics volàtils en mostres d'aire. Una de les tècniques amb la qual s'ha treballat per primera vegada en el grup ha estat la desorció tèrmica acoblada a la cromatografia de gasos-espectrometria de masses. Per això s'ha

disposat d'un equip de desorció tèrmica amb trampa refredada electrònicament, així com d'un cromatògraf de gasos acoblat a un espectròmetre de masses. A més, s'han emprat també diverses tècniques de mostreig i preconcentració de les mostres, com a alternativa al mostreig actiu en tubs amb sorbents i posterior desorció tèrmica, com microextracció en fase sòlida, o mostreig de grans volums d'aire, recollint la fase particulada en filtres de fibra de vidre i la fase gasosa en cartutxos d'escuma de poliuretà, amb posterior desorció amb solvent.

Els treballs realitzats es presenten agrupats en tres famílies de compostos diferents, de les quals, els compostos orgànics volàtils han estat objecte dels tres primers estudis. Aquests van consistir en el desenvolupament d'un mètode analític per la seva determinació, basat en mostreig actiu amb sorbent, desorció tèrmica i anàlisi per cromatografia de gasos-espectrometria de masses, i la monitorització de la seva presència en diversos punts de zones urbanes i industrials del Camp de Tarragona.

El segon grup de compostos estudiat han estat els compostos orgànics volàtils sofrats, característics de diferents tipus de àrees industrials. S'han desenvolupat dos mètodes per a la seva determinació, per una banda, mitjançant mostreig actiu amb sorbent i posterior desorció tèrmica, i, per l'altra, mitjançant microextracció en fase sòlida. Així mateix, es van dur a terme monitoritzacions en àrees especialment problemàtiques, com són les estacions depuradores d'aigües residuals urbanes.

Finalment, s'ha dut a terme l'estudi d'un grup d'hidrocarburs aromàtics policíclics, per a la determinació dels quals es va posar a punt mètode analític basat en el mostreig actiu de grans volums de la fase gasosa i particulada de l'aire, amb posterior extracció amb solvents orgànics assistida per ultrasons i anàlisi mitjançant cromatografia de gasos-espectrometria de masses. Posteriorment, es va desenvolupar un mètode alternatiu, en el qual es va utilitzar l'extracció pressuritzada amb solvent com a tècnica d'extracció.

Aquests mètodes es van aplicar a la monitorització d'aquests compostos en diversos punts urbans i industrials del Camp de Tarragona.

Pel que fa a la zona d'estudi, aquesta Tesi Doctoral s'ha volgut centrar en atmosferes urbanes i industrials de la zona del Camp de Tarragona. Aquesta regió, situada al Sud de Catalunya, es caracteritza per la seva activitat industrial, basada en la indústria química i la transformació de derivats del petroli, el desenvolupament de la qual es va iniciar durant la dècada dels seixanta, degut a la seva situació i als avantatges de les seves característiques geogràfiques (compta en l'actualitat amb un dels majors ports industrials d'Espanya). Des de llavors fins l'actualitat, s'han implantat noves indústries al Camp de Tarragona, generant diferents àrees industrials a la regió. Entre aquestes àrees industrials, les anomenades Complex Nord i Complex Sud són les més importants i extenses, agrupant entre les dues la majoria de plantes industrials.

El Complex Sud, situat arran de costa, comprèn una superfície de 717 hectàrees, i és on es troben ubicats la majoria de centres de producció. Alguns dels productes manufacturats en aquest polígon industrial són butà, propà, solvents, asfalt, nafta, destil·lats del cru, etc. Per la seva banda, el Complex Nord comprèn una àrea de 470 hectàrees, i, d'entre altres plantes petroquímiques, acull una refineria de petroli. Alguns dels productes manufacturats en aquest polígon són acetat de vinil, benzè, cloroform, clorur de metilè, clorur de polivinil, fuels, propà, querosè, etc. La producció anual d'ambdós polígons és d'aproximadament 18000 Kt, ocupant el primer lloc en el rànquing de producció espanyol (el 44% dels plàstics produïts a Espanya tenen el seu origen en les factories de Tarragona) i situant-se entre els cinc primers d'Europa [1]. A la mateixa zona també s'hi troben ubicades dues plantes incineradores de residus urbans i industrials. A la Figura II.1 es mostra un

[1] AEQT, Associació d'Empreses Químiques de Tarragona, 2003. <http://www.aeqt.com> (consulta: 15 juny 2008).

plànol del Camp de Tarragona, amb la ciutat de Tarragona, les poblacions més properes, i els complexos industrials Nord i Sud.



Figura II.1. Plànol del Camp de Tarragona, on es mostra la situació de les principals àrees industrials i dels nuclis urbans més propers.

La capital, Tarragona, és una ciutat amb uns 130000 habitants i una densitat de població d'uns 2000 hab Km⁻², amb uns 82000 vehicles i uns 49000

desplaçaments diaris [2]. Així mateix, el sector industrial en el Camp de Tarragona conviu amb un altre important sector, el turístic, el qual és font d'importants ingressos i projectes de futur a la zona, i que mostra una preocupació addicional pel que fa a la qualitat ambiental que el Camp de Tarragona ofereix al gran nombre de visitants d'arreu del món que rep cada any.

Tarragona presenta unes característiques microclimàtiques i orogràfiques pròpies que condicionen de forma important els processos de dispersió dels contaminants atmosfèrics. El Camp de Tarragona és una àrea costera rodejada de muntanyes, on el fenomen de inversió tèrmica en superfície en condicions d'estabilitat atmosfèrica és freqüent, principalment durant l'hivern i la primavera, disminuint la dispersió de contaminants.

La meteorologia i el transport de les masses d'aire cap aquesta zona estan influenciades per l'anticicló de les Açores. Durant els mesos d'hivern l'anticicló està desplaçat a l'oest i permet el descens de borrasques de latituds mitjanes. Això provoca l'entrada d'aire atlàntic a la conca mediterrània, afavorint el pas de fronts freds i pluges sobre la Península Ibèrica. Les menors condicions dispersives de l'hivern afavoreixen l'acumulació dels contaminants sobre els focus d'emissió durant el matí. Al migdia, quan es trenca la inversió tèrmica i la capa de mescla augmenta de gruix, es produeix la dilució dels contaminants, que es concentren de nou al caure la nit.

Els mesos d'estiu, pel contrari, la influència de l'anticicló és màxima, i el calentament de la superfície produeix una activació de la dinàmica atmosfèrica que indueix la circulació de la marinada (brises de mar cap a terra) durant el dia, i el terral (brises de terra cap a mar) durant la nit.

[2] IDESCAT, Institut d'Estadística de Catalunya, 2006. <http://www.idescat.es> (consulta: 01 agost 2008).

Per tant, ens trobem davant d'una regió, el Camp de Tarragona, en la qual conflueixen diversos factors: per una banda, l'elevada industrialització de la zona, i, per l'altra, la situació i característiques geogràfiques, que, combinades i afegides a la pol·lució típica de les zones urbanes, fan que la contaminació atmosfèrica en aquesta regió hagi esdevingut un problema que cal considerar i estudiar.

Es presenten a continuació els treballs realitzats en el marc d'aquesta Tesi Doctoral, els quals, tal i com s'ha esmentat, s'agrupen en l'estudi de tres famílies de compostos, i que han donat lloc als articles científics que es presenten en cada una de les tres seccions corresponents. Així mateix, s'efectua, al final de cada secció, la discussió dels resultats obtinguts en els treballs presentats.

II.1 DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

Tal i com s'ha esmentat en la introducció del Capítol II, els motius que han dut al desenvolupament d'aquesta Tesi Doctoral han estat, principalment, la preocupació per la salut i el medi ambient en una zona, el Camp de Tarragona, altament industrialitzada, juntament amb la no existència de dades referents als nivells dels contaminants orgànics en l'atmosfera d'aquesta àrea. En els estudis de pol·lució atmosfèrica, la determinació dels compostos orgànics volàtils (VOCs), entre els quals hi figuren alguns compostos que són precursors d'ozó, és una anàlisi d'un creixent interès, ja que el tipus de compostos i la seva concentració pot variar depenent molt de l'activitat existent en la zona estudiada.

Així doncs, cada cop més es fa evident que la determinació dels VOCs en les zones urbanes i industrials és important a l'hora de caracteritzar la contaminació atmosfèrica i a l'hora d'estudiar els efectes que aquesta causa sobre la salut de plantes i animals. Actualment, el valor límit per als hidrocarburs totals és de $140 \mu\text{g m}^{-3}$ de concentració mitja semihorària, i de $280 \mu\text{g m}^{-3}$ de concentració mitja diària [1]. A més, la toxicitat d'aquests compostos pot ser molt diferent, depenent del tipus de VOC i de la seva concentració a l'aire. La USEPA ha identificat 97 VOCs perillosos per a la salut d'entre un total de 189 productes tòxics a l'atmosfera [2]. Per tant, es fa necessària la determinació dels VOCs de forma individual, per tal de poder així avaluar el risc potencial sobre la salut d'una atmosfera determinada.

D'entre els efectes tòxics que provoquen en general els VOCs, potser un dels més evidents i ràpids a manifestar-se és la irritació del sistema respiratori i dels ulls. Un gran nombre de VOCs provoquen irritacions en ulls i gola, com l'1,1,1-tricloroetà, el tricloroetilè, el 1,2,3-tricloropropà, l'etilbenzè o l'estirè [3]. L'exposició al benzè, etilbenzè i toluè incrementa el risc d'asma [4]. Altres compostos com l'1,1,1-tricloroetà, el clorur de vinil, el tetracloroetilè, el clorobenzè, el cloroform, l'estirè, el xilè, el clorur de metilè i d'altres poden provocar una sèrie de símptomes com mareig,

-
- [1] *Decreto 833/1975, de 6 de febrero, por el que se desarrolla la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico.* BOE núm. 96, 22 de abril de 1975.
[2] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency. *Compendium of methods for the determination of toxic compounds in ambient air.* Second Edition. Cincinnati, OH, 1999.
[3] C. J. Weschler and H. C. Shields, *Atmos. Environ.*, 31 (1997) 3487.
[4] K. Rumchev, J. Spickett, M. Bulsara, M. Phillips and S. Stick, *Thorax*, 59 (2004) 746.

mal de cap, somnolència, confusió, pèrdues d'equilibri, etc. El tricloroetilè a dosis altes pot produir alteracions en la funció cardíaca, coma i la mort. També pot produir danys al fetge, igual que el tricloroetà, el cloroform, el clorobenzè i el tetraclorur de carboni, mentre que el benzè pot afectar el sistema immunitari. A més, el sistema nerviós és afectat per altes dosis de tricloroetilè, tetraclorur de carboni i estirè, causant aquest últim depressió i dificultat per a concentrar-se, i, a dosis petites, el toluè produeix cansament, confusió, debilitat i pèrdua de memòria, símptomes que, en general, desapareixen quan acaba l'exposició [5]. En casos d'exposició crònica a determinats VOCs, també poden provocar danys neurològics irreversibles.

Pel que fa a l'activitat carcinogènica dels VOCs, un dels que pertanyen a la primera categoria és el benzè, classificat com a carcinogènic per diverses organitzacions. El benzè és un VOC majoritari en molts estudis d'atmosferes urbanes i industrials. L'Organització Mundial de la Salut (OMS) estima que una exposició permanent a $1 \mu\text{g m}^{-3}$ de benzè comporta uns sis casos de leucèmia per cada milió d'habitants [6]. Un altre VOC classificat com a potent carcinogen és el tetracloroetilè, mentre que el tetraclorur de carboni, el tricloroetà i el tetracloroetà estan classificats com a probables carcinògens en humans per l'Agència Internacional per la Investigació del Càncer (IARC) [7].

Es va considerar doncs iniciar aquesta Tesi Doctoral amb la realització de l'estudi de la presència de VOCs en diferents zones del Camp de Tarragona. Degut a la gran varietat de compostos orgànics volàtils característics de la pol·lució urbana i industrial, i a la gran quantitat de fonts d'emissió presents al Camp de Tarragona, es va decidir, en el primer treball que es presenta, realitzar el desenvolupament d'un mètode analític per a la determinació simultània d'un grup de 54 compostos orgànics volàtils, entre els quals hi figuren hidrocarburs alifàtics i aromàtics, i hidrocarburs alifàtics i aromàtics halogenats, incloent el benzè, toluè, etilbenzè i *m,p,o*-xilè (BTEX)

-
- [5] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995. *Toxicology Information Sheets*, <http://www.atsdr.cdc.gov/> (consulta: 14 agost, 2008).
[6] L. Zhao, X. Wang, Q. He, H. Wang, G. Sheng, L. Y. Chan, J. Fu and D. R. Blake, *Atmos. Environ.*, 38 (2004) 6177.
[7] A. Srivastava, A. E. Joseph, S. Patil, A. More, R. C. Dixit and M. Prakash, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 59.

i alguns compostos com l'1,1,1-tricloroetà, el tetraclorur de carboni, el tetracloroetà, l'estirè, el clorobenzè o el cloroform. Aquests compostos presenten conegudes característiques tòxiques, per les quals es va considerar necessària la seva monitorització. Aquest grup de VOCs es va ampliar posteriorment a 65 compostos, afegint alguns VOCs d'especial interès pel que fa a la seva capacitat com a precursors de l'ozó.

Pel que fa al mètode analític per a la determinació de VOCs, aquest va consistir en el mostreig actiu de l'aire amb enriquiment en tubs de sorbent, amb posterior desorció tèrmica dels analits i separació i anàlisi mitjançant cromatografia de gasos i espectrometria de masses.

La selecció del mètode de mostreig es va realitzar en base als avantatges que el mostreig actiu en sorbents ofereix respecte a altres mètodes. Respecte al mostreig en contenidors, ofereix més senzillesa del mostreig de camp, el qual es pot dur a terme amb dispositius fàcilment transportables. Respecte als mètodes passius d'enriquiment amb sorbents, ofereix una eficiència d'enriquiment més elevada i la possibilitat del mostreig d'un volum d'aire que permeti aconseguir límits de detecció suficientment baixos, estant, a més, menys influenciada per les condicions atmosfèriques, com fluctuacions de temperatura i moviment de l'aire. A més, cal afegir la gran versatilitat dels sorbents actualment disponibles en el mercat.

Pel que fa al mètode d'extracció, es va escollir la desorció tèrmica. Aquesta tècnica ofereix, respecte a l'extracció amb solvent, més capacitat d'automatització, amb menys necessitat de manipulació de les mostres, evitant pèrdues d'analits i contaminació. S'aconsegueixen també menors límits de detecció, al poder transferir la mostra en la seva totalitat al sistema cromatogràfic, i s'evita el consum de solvents orgànics tòxics per a la salut i el medi ambient, que, a més, poden emascarar cromatogràficament alguns dels compostos d'interès.

L'estudi de la presència de VOCs al Camp de Tarragona es va iniciar amb la monitorització de 54 VOCs en 4 punts situats en zones urbanes i 3 punts situats en

àrees industrials. És conegut que, en les zones urbanes, la font principal de pol·lució és el trànsit rodat, a més d'altres processos de combustió i de les evaporacions de gasolina i dissolvents orgànics, sent els vehicles les fonts predominants de BTEX [8]. La substitució de la gasolina amb plom per la gasolina lliure de plom redueix l'exposició a aquest metall pesant, però possibilita un augment de les emissions de VOCs, especialment toluè i altres hidrocarburs aromàtics monocíclics [6]. A més, solvents d'utilització industrial com el bromoclorometà, el clorur de metilè, el benzè, el tetraclorur de carboni, l'etilbenzè, el naftalè, el toluè o el tricloroetilè, també poden ser emesos per les activitats urbanes [9].

En aquest primer estudi, es van escollir 4 punts de la ciutat de Tarragona que presenten diferents característiques pel que fa a la intensitat del trànsit: la Plaça Imperial Tàrraco, un dels principals punts neuràlgics de Tarragona, amb una gran intensitat de trànsit, i en la qual conflueixen les principals vies d'accés a la ciutat, la Rambla Nova, una àrea comercial i residencial, amb un trànsit mitjanament intens, la Plaça dels Carros, propera al port industrial de la ciutat, amb un nivell mitjà de trànsit, i la Plaça del Pla de la Seu, que es troba en el centre històric de la ciutat, envoltada de carrers estrets, i tancada al trànsit rodat.

Pel que fa a les zones industrials, nombrosos productes són emesos a l'atmosfera a partir dels processos de producció, de l'emmagatzematge en tancs, del transport per canonades i de les zones de residus. En especial, les refineries i plantes petroquímiques estan relacionades amb l'emissió de diversos hidrocarburs a l'atmosfera. Aquestes són generalment instal·lacions de grans dimensions, les operacions de les quals estan relacionades amb l'emissió de diversos VOCs a l'atmosfera [10]. A les indústries petroquímiques la majoria dels compostos orgànics són derivats de les fraccions del petroli, i també d'un grup bàsic d'hidrocarburs com el metà, l'età, el propà, el benzè, el toluè i el xilè [11]. Els fuites i cremes dels

[8] X. Han and L.P. Naeher, *Environ. Int.*, 32 (2006) 106.

[9] E. Cetin, M. Odabasi and R. Seyfioglu, *Sci. Total Environ.*, 312 (2003) 103.

[10] P. D. Kalabokas, J. Hatzianestis, J. G. Bartzis and P. Papagiannakopoulos, *Atmos. Environ.*, 35 (2001) 2545

[11] D. G. Crosby, *Environmental toxicology and chemistry*. Oxford University Press, New York, 1998.

combustibles en processos tèrmics i d'altres són fonts d'emissió de VOCs [12]. Així, en aquest primer estudi de VOCs es van escollir tres punts de mostreig industrials, dos dels quals es van localitzar en les immediacions del Complex Industrial Sud, mentre que el tercer lloc de mostreig es va situar pròxim a la refineria de petroli, instal·lada en el Complex Industrial Nord.

Així doncs, en el primer treball que es presenta es va dur a terme la monitorització de la presència de VOCs al llarg del dia en els set punts de mostreig descrits anteriorment. Els objectius d'aquest estudi van ser la caracterització dels compostos predominants en cada una de les diferents atmosferes estudiades, posant especial interès en les diferències entre les zones urbanes i les zones industrials, així com l'observació de les variacions diürnes dels nivells dels compostos estudiats, i també la determinació de les fonts predominants de diversos compostos.

Un cop desenvolupat el mètode analític per a la determinació de VOCs, es va creure convenient dur a terme una campanya al llarg d'un any de monitorització en aquests set punts de mostreig, la qual es va iniciar l'any 2006, i que va tenir com a objectiu l'establiment de perfils de contaminació en aquestes diferents zones durant un període llarg de temps i l'observació de variacions estacionals i causades per factors meteorològics en els nivells dels compostos estudiats. A més, als 54 VOCs objectes del primer estudi, es fan afegir 12 VOCs precursors de l'ozó, com ja s'ha esmentat, a causa de l'interès que tenen aquests compostos en la reactivitat fotoquímica que té lloc a l'atmosfera i que dona lloc a l'aparició de la coneguda "boira fotoquímica", la determinació dels quals es recomana en el Reial Decret 1796/2003 de 26 de desembre, relativa a l'ozó en l'aire ambient [13]. Entre aquests compostos es troben el pentà, el pentè, l'isoprè, l'hexà, l'hexé, l'heptà o l'octà. Aquesta campanya ha donat lloc a l'elaboració del segon treball que es presenta en aquesta secció.

[12] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1995. *Profile of the petroleum refining industry*, EPA/310-R-95-013 SIC2911.

[13] *Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente*. BOE núm. 11, 13 de enero de 2004.

El tercer treball que es presenta ha estat fruit d'una campanya de monitorització de 65 VOCs precursors de l'ozó, duta a terme de maig a octubre del 2007, i realitzada en el marc del projecte "Determinació de precursors d'ozó a l'atmosfera en zones industrials i urbanes del Camp de Tarragona", encarregat pel Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya al Grup de Cromatografia i Aplicacions Mediambientals de la Universitat Rovira i Virgili. Aquest projecte va sorgir de l'interès d'aquest Departament en intentar relacionar la presència dels precursors d'ozó amb els nivells d'ozó al Camp de Tarragona, els quals havien estat especialment elevats en campanyes anteriors.

El mostreig es va realitzar per part del personal del departament de Medi Ambient en 6 estacions de mesura automàtica de la Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica de Catalunya (XVPCA) del Camp de Tarragona, i concretament, les situades al Parc de la Ciutat de Tarragona, Bonavista, Vila-seca, Constantí, Perafort i Alcover. Als resultats obtinguts dels nivells de VOCs es van afegir els de SO₂, NO, NO₂, O₃ i H₂S, obtinguts de forma automàtica per les estacions de mesura, així com les dades meteorològiques enregistrades en les mateixes en el moment del mostreig. El mostreig es va realitzar a les hores centrals del dia, en les quals les temperatures més elevades donen lloc a les concentracions d'ozó màximes.

Els objectius d'aquest estudi han estat, a més de la caracterització dels compostos orgànics volàtils precursors de l'ozó en diferents zones urbanes i industrials del Camp de Tarragona, l'observació de les diferències significatives entre tots ells pel que fa a compostos predominants i a la variabilitat en les seves concentracions, i l'establiment de relacions entre aquests perfils i la influència de l'àrea en les quals es troben. També es va pretendre relacionar els VOCs de més potencial de creació de l'ozó amb els nivells d'ozó observats i els dels seus principals precursors, NO i NO₂.

Els treballs que s'adjunten a continuació inclouen els resultats obtinguts en aquests estudis. El primer treball ha estat publicat en la revista *Talanta* 72 (2007) 941-950, el segon treball està enviat a la revista *Environmental Monitoring and Assessment*, i es

troba pendent d'acceptació, igual que el tercer treball, que ha estat enviat a la revista
Science of the Total Environment.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

II.1.1 *DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS
IN URBAN AND INDUSTRIAL AIR FROM TARRAGONA BY
THERMAL DESORPTION AND GAS CHROMATOGRAPHY –
MASS SPECTROMETRY*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

**DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN URBAN AND INDUSTRIAL
AIR FROM TARRAGONA BY THERMAL DESORPTION AND GAS CHROMATOGRAPHY –
MASS SPECTROMETRY**

Maria Rosa Ras-Mallorquí, Rosa Maria Marcé-Recasens and Francesc Borrull-Ballarín

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

Abstract

This study describes the optimisation of an analytical method to determine 54 volatile organic compounds (VOCs) in air samples by active collection on multisorbent tubes, followed by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. Two multisorbent beds, Carbograph 1/Carboxen 1000 and Tenax/Carbograph 1TD, were tested. The latter gave better results, mainly in terms of the peaks that appeared in blank chromatograms. Temperatures, times and flow desorption were optimised. Recoveries were higher than 98.9%, except methylene dichloride, for which the recovery was 74.9%. The method's detection limits were between 0.01 and 1.25 $\mu\text{g m}^{-3}$ for a volume sample of 1200 ml, and the repeatability on analysis of 100 ng of VOCs, expressed as relative standard deviation for $n=3$, was lower than 4% for all compounds.

Urban and industrial air samples from the Tarragona region were analysed. Benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) were found to be the most abundant VOCs in urban air. Total VOCs in urban samples ranged between 18 and 307 $\mu\text{g m}^{-3}$. Methylene chloride, 1,4-dichlorobenzene, chloroform and styrene were the most abundant VOCs in industrial samples, and total VOCs ranged between 19 and 85 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Keywords: Industrial air; organic volatile compounds; multisorbent tubes; thermal desorption; urban air.

1. INTRODUCTION

The determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air is a field of increasing interest, because of the impact they have on the global environment. Some of their effects are well known: for example, their contribution to stratospheric ozone depletion and the greenhouse effect. They are also precursors of ozone and other photochemical oxidants, in the presence of nitrogen oxides and sunlight, so they are associated with the origin of photochemical smog [1].

They also have important effects on human health. Some types at particular concentrations can produce sore throats and feelings of sickness or dizziness, increase the risk of asthma, and affect the nervous, immune, and reproductive systems [2-4]. Some VOCs may be present at levels that are not considered hazardous to human health in the short term, but they can have mutagenic or carcinogenic effects after long-term exposure [5]. Benzene and tetrachloroethene have been recognized as powerful carcinogenic agents by the World Health Organization (WHO) [6].

The main source of VOCs in urban areas is road traffic and other combustion processes, and fuel evaporation. Several studies have determined the levels of VOCs in urban atmospheres [5-12]. BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and *m,p,o*-xylene) are mainly released from traffic vehicles [13]. For example, Zhao et al. [11] and Fernández-Villarrenaga et al. [7] noticed that the most abundant VOC in some urban atmospheres was toluene, followed by *m,p*-

xylene and benzene, although high concentrations of 1,4-dichlorobenzene were also found. Industrial areas, particularly oil refineries and the chemical industry, are also important sources of VOCs, which are produced mainly in the production processes, the storage tanks, the transport and the waste areas [14]. Several studies have been made of VOC levels around the chemical and petrochemical industry [6, 11, 14-17]. Cetin et al. measured VOCs levels around a petrochemical complex and an oil refinery, and found the most abundant VOCs were ethylene dichloride and ethyl alcohol, at an average of 39 and 30 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively [15]. Srivastava et al. studied the total VOC level around industrial and urban areas of Delhi. Total VOC levels in industrial areas were between 174 and 656 $\mu\text{g m}^{-3}$, while in urban areas with high traffic levels they were between 240 and 733 $\mu\text{g m}^{-3}$. In residential areas, levels were between 1 and 160 $\mu\text{g m}^{-3}$. They found that VOCs make up between 87% and 99% of the total toxic pollution [6].

Nowadays, European air quality standards regulate the maximum level of benzene, which is 10 $\mu\text{g m}^{-3}$, from January 2005. Moreover, this limit will be progressively reduced to 5 $\mu\text{g m}^{-3}$ by January 2010 [18]. However, the health risk of air depends on the type and concentration of each VOC, and they now need to be determined individually.

The following analytical techniques can be used to determine VOCs in air: continuous sampling and analysis on line, sampling air in special recipients, and active or diffusive adsorption of VOCs in a sorbent, in the field

or in the laboratory [1, 19, 20]. In recent years the adsorption of analytes on a solid sorbent and their subsequent thermal desorption and analysis by gas chromatography-mass spectrometry has become very useful [21-23]. In a recent paper, thermal desorption was also coupled to gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry in order to improve the VOCs source identification [24].

In this study we have developed a method for determining VOCs in air by dynamic adsorption in multibed sorbent tubes, subsequent thermal desorption with cryofocusing in a cold trap, and analysis by gas chromatography and mass spectrometry. Since the experimental parameters used in the bibliography are diverse, this study focused on optimising all parameters relating to sampling and thermal desorption. It also compared two types of multisorbent beds.

Samples in urban and industrial areas in Tarragona were analysed. Tarragona is a region in the south of Catalonia (Spain), which has the most important petrochemical centre in the south of Europe, a chemical industry, an oil refinery and a large industrial port.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Sorbent tubes

Stainless-steel tubes (3½-inch (89 mm) x ¼-inch (6.4 mm) O.D.) containing a multisorbent bed of about 350 g of Tenax/Carbograph 1TD (Markes Inter-

national Limited, Llantrisant, U.K.) were first activated by passing a 99.999% pure nitrogen gas at a flow of 100 ml min⁻¹ and temperatures of 100, 200, 300 and 335 °C for one hour each. The same procedure was performed with tubes containing a multisorbent bed of Carbograph 1/Carboxen 1000 (Markes International Limited, Llantrisant, U.K.), but the maximum temperature was 380 °C instead of 335 °C, according to the supplier's recommendations.

Ambient VOCs were collected by using an air sampling pump (SKC, Eighty Four, U.S.A.) to pump air samples through preconditioned tubes with Tenax TA/Carbograph 1 at a flow rate of 50 ml min⁻¹, for 24 minutes, so the pumped air volume was of 1200 ml. The pump was calibrated using a DFC-HR digital flow meter (Alltech, Deerfield, U.S.A.) before and after each sampling, and the flow rate average was used to determine the volume of air sampled. After each analysis, they were reconditioned by cleaning in the same way, but for 15 minutes at each temperature. The clean tubes were capped with ¼ inch brass long-term storage caps with ¼ inch combined PTFE ferrules, stored in hermetically sealable glass jars in order to prevent any ambient contamination of the sorbents, and used for new analyses within one week.

For field sampling, the tubes were transported in the glass jar, and replaced in it immediately after sampling. Each monitoring day, a field blank was taken from an identical tube, uncapped and immediately resealed at the monitoring site, but it did not

actually have air pumped through it [25]. Samples were analysed as soon as possible, or kept in the refrigerator during storage and analysed the day after the sampling.

2.2 Chemical standards

External calibration was carried out with a Volatile Organic Calibration Mix containing 54 VOCs at 2000 mg l⁻¹ in methanol (Supelco, Bellefonte, USA). Standard levels were prepared by dilution in methanol for gas chromatography (Merck KGaA, Darmstadt, Germany), and ranged between 0.02 and 500 mg l⁻¹. They were freshly prepared at the moment of calibration.

2.3 Calibration

External liquid standards were loaded into sorbent tubes by a Calibration Solution Loading Ring (Agilent Technologies, Palo Alto, U.S.A.). It was equipped with a tube insert and a gas valve system which allows a 99.999% pure helium flow to pass through the tube at a fixed flow rate of 100 ml min⁻¹. A conventional GC syringe was used to inject 1 µl of each standard dilution into the tube through a septum, so this is deposited in the sampling end of tube. After the injection, a short time (about 20 seconds) should elapse before the needle is withdrawn from the septum, to allow the VOCs to be fully evaporated and retained on the sorbent bed, while the solvent is purged from the tube, as recommended the manufacturer. The tube was then immediately desorbed and the analysis performed.

2.4 Desorption and analysis

Desorption was carried out on a UNITY thermal desorber. The sorbent tube was loaded from an ULTRA automatic sampler (both from Markes International Limited, Llantrisant, U.K.). In the first step, tube desorption, the sorbent tube was heated to 275 °C for 10 minutes, while 99.999% pure helium gas passed through the tube at a flow rate of 30 ml min⁻¹ to desorb the analytes and focus them into a hydrophobic and general purpose cold trap containing a sorbent bed of Tenax and Carbopgraph 1TD, which was kept at -10 °C. Split was not applied in this step, so all the mass desorbed from the tube goes into the cold trap. In the second step, trap desorption, the trap helium flow was inverted and the trap heated to 300 °C with the steepest temperature ramp possible for 5 minutes. The VOCs were quickly desorbed from the trap and injected into the chromatographic column. A split flow of 5 ml min⁻¹ was applied in this step, so the total flow passing through the trap was the sum of the split and the column flow (see the following section). A scheme of the thermal desorption system in tube and trap desorption mode is shown in Figure 1a and 1b, respectively.

Separation and detection were performed in a 6890N gas chromatograph and a 5973 inert mass spectrometer (Agilent Technologies, Palo Alto, U.S.A.), using a TRACSIL Meta.X5 capillary column (60 m, 0.32 mm, 1.0 µm) (TEKNOKROMA, Barcelona, Spain) and 99.999% pure helium gas as the carrier at a flow rate of 1.5 ml min⁻¹. The oven temperature of GC was initially held at 40 °C for 5 minutes, raised to

140 °C at a rate of 6 °C min⁻¹ and then raised to 220 °C at a rate of 15 °C min⁻¹ and held for 3 minutes.

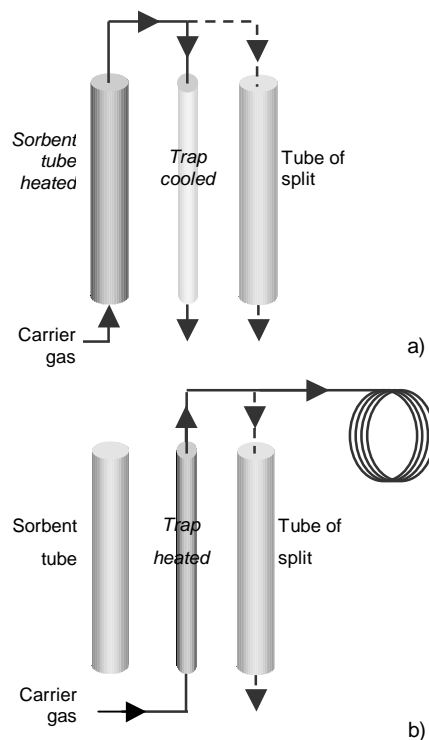


Figure 1. Scheme of desorption system a) in the tube desorption mode, and b) in the trap desorption mode. Optional split flow is drawn as a discontinuous line in both desorption mode.

The mass spectrometer acquired data in scan mode with an m/z interval from 35 to 280. The compounds were quantified by a target ion and identified by qualifier ions and

retention time. Table 1 shows the 54 target compounds with their retention times, quantifier ions and qualifier ions. As can be seen, *p* and *m*-xylene are not chromatographically separated, so they were quantified together, and the total concentration is given in real samples.

2.5 Real samples

Tarragona is a city on the Mediterranean coast, which has a population of about 120000 habitants, and a population density of 1900 inhab Km⁻². Its main activity sectors are industry, building and services. In 2003, the city had more than 75000 motor vehicles.

The industrial activity in the Tarragona region is mainly based on the chemical industry and the transformation of oil derivatives. It also has one of biggest industrial maritime ports in Spain. Almost all the industrial activity takes place in two industrial complexes, called North and South. Most production centres are in the South complex, which has a surface area of 717 hectares, and several chemical and petrochemical plants. The North complex has a surface area of 470 hectares, and an oil refinery nearby. Both complexes have a production capacity of 18000000 tonnes a year of various products. Some of the products manufactured are vinyl acetate, chloride acid, benzene, chloroform, methylene chloride, polyvinyl chloride, fuels, propane, kerosene, etc. [26].

Table 1. Target compounds in chromatographic elution order, and their quantifier and qualifier ions. Retention times (t_r), repeatability, expressed as relative standard deviation (%RSD) for the analysis of 100 ng of VOCs standard ($n=3$), method's detection limit (MDL) and method's quantification limit (MQL).

Nº	Compound	Quantifier ion	Qualifier ions ^a			t_r (min)	%RSD ($n=3$)	MDL ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MQL ($\mu\text{g m}^{-3}$)
1	1,1-Dichloroethylene	61	96 (63)	98 (41)		4.86	1.4	0.02	0.03
2	Methylene chloride	49	84 (83)	86 (53)	51 (31)	5.17	2.9	0.01	0.17
3	<i>Trans</i> -1,2-Dichloroethylene	61	96 (71)	98 (46)		5.93	1.2	0.04	0.08
4	1,1-Dichloroethane	63	65 (32)	83 (13)		6.30	0.6	0.03	0.04
5	<i>Cis</i> 1,2-Dichloroethylene	96	61 (128)	63 (31)		7.24	0.8	0.05	0.17
6	2,2- Dichloropropane	77	79 (31)	97 (20)		7.47	0.3	0.13	0.17
7	Bromochloromethane	130	128 (76)	93 (32)		7.59	0.8	0.03	0.42
8	Chloroform	83	85 (64)			7.66	0.6	0.02	0.08
9	1,1,1-Trichloroethane	97	99 (62)	61 (40)	119 (13)	8.64	0.5	0.02	0.08
10	1,2-Dichloroethane	62	64 (31)	49 (21)	63 (14)	8.76	0.8	0.02	0.03
11	1,1-Dichloropropene	75	110 (37)	39 (53)	77 (30)	9.00	0.9	0.08	0.17
12	Benzene	78	77 (23)	51 (15)	52 (15)	9.27	1.4	1.40	1.67
13	Carbon tetrachloride	117	119 (93)	121 (31)	82 (21)	9.32	0.5	0.02	0.08
14	Trichloroethylene	130	132 (86)	95 (92)		10.75	0.8	0.02	0.03
15	1,2-Dichloropropane	63	76 (38)			10.75	0.4	0.03	0.08
16	Dibromomethane	174	93 (80)	95 (73)	172 (53)	10.87	0.7	0.03	0.17
17	Bromodichloromethane	83	85 (52)	129 (12)		11.13	0.4	0.05	0.08
18	<i>Cis</i> 1,3-Dichloropropene	75	39 (45)	77 (31)	110 (23)	12.38	0.4	0.02	0.03
19	<i>Trans</i> -1,3-Dichloropropene	75	110 (24)	39 (43)	77 (30)	13.40	0.2	0.02	0.03
20	Toluene	91	92 (59)			13.59	0.1	0.66	0.83
21	1,1,2-Trichloroethane	97	83 (81)	99 (60)	85 (52)	13.76	0.4	0.10	0.17
22	1,3-Dichloropropane	76	41 (62)	78 (31)	39 (21)	14.22	0.1	0.05	0.08
23	Dibromochloromethane	129	127 (77)	131 (24)		14.85	0.6	0.03	0.08
24	1,2-Dibromoethane	107	109 (93)			15.26	0.6	0.02	0.08
25	Tetrachloroethene	166	164 (79)	129 (67)	131 (65)	15.31	0.6	0.03	0.08
26	Chlorobenzene	112	77 (55)	114 (31)	51 (17)	16.84	0.7	0.12	0.17
27	1,1,1,2-Tetrachloroethane	131	133 (95)	117 (65)	119 (63)	16.96	0.7	0.08	0.17
28	Ethylbenzene	91	106 (31)			17.35	0.4	0.11	0.17
29, 30	<i>m, p</i> -Xylene	91	106 (56)	105 (25)	77 (14)	17.68	0.2	1.11	1.67
31	Bromoform	173	171 (51)	93 (16)	81 (13)	18.50	0.5	0.08	0.17
32	Styrene	104	103 (46)	78 (40)		18.50	0.7	0.23	0.42
33	<i>o</i> -Xylene	91	106 (47)	105 (22)	77 (17)	18.58	0.4	0.08	0.17
34	1,1,2,2-Tetrachloroethane	83	85 (64)	95 (15)	131 (11)	19.27	0.5	0.04	0.08
35	1,2,3-Trichloropropane	75	110 (34)	77 (31)	97 (18)	19.53	0.4	0.01	0.02
36	Isopropylbenzene	105	120 (28)	77 (15)	79 (13)	19.69	0.4	0.17	0.42
37	Bromobenzene	77	156 (71)	158 (69)	51 (28)	20.12	0.3	0.05	0.08
38	<i>n</i> -Propylbenzene	120	105 (16)			20.76	0.8	0.03	0.04
39	2-Chlorotoluene	126	125 (25)	128 (30)		20.79	0.3	0.10	0.17

Table 1. (continuation)

Nº	Compound	Quantifier ion	Qualifier ions ^a			t _R (min)	%RSD (n=3)	MDL (µg m ⁻³)	ML (µg m ⁻³)
40	4-Chlorotoluene	91	126 (33)	125 (13)	128 (10)	20.98	0.4	0.02	0.03
41	1,3,5-Trimethylbenzene	105	120 (49)	119 (12)	77 (11)	21.24	0.2	0.05	0.08
42	tert-Butylbenzene	119	91 (63)	134 (21)		22.09	0.4	0.02	0.03
43	1,2,4-Trimethylbenzene	105	120 (58)			22.14	0.4	0.13	0.17
44	1,3-Dichlorobenzene	146	148 (63)	111 (36)	75 (26)	22.66	0.4	0.01	0.17
45	sec-Butylbenzene	105	134 (24)			22.66	0.4	0.01	0.02
46	1,4-Dichlorobenzene	146	148 (62)	111 (35)	75 (25)	22.87	0.7	0.12	0.17
47	p-Isopropyltoluene	119	134 (31)	91 (25)	117 (15)	23.03	0.7	0.05	0.08
48	1,2-Dichlorobenzene	146	148 (63)	111 (38)	75 (25)	23.54	0.8	0.07	0.08
49	n-Butylbenzene	91	92 (61)	134 (32)	65 (12)	23.90	0.6	0.08	0.17
50	1,2-Dibromo-3-chloropropane	157	155 (78)	75 (74)		24.78	1.7	0.19	0.42
51	1,2,4-Trichlorobenzene	180	182 (96)	184 (30)	145 (27)	26.83	3.2	0.18	0.42
52	Naphthalene	128	127 (18)	129 (15)		27.09	3.4	0.33	0.42
53	Hexachlorobutadiene	225	227 (64)	223 (62)	190 (39)	27.46	4.0	0.11	0.17
54	1,2,3-Trichlorobenzene	180	182 (90)	184 (28)	145 (25)	27.55	4.0	0.24	0.42

^a The value in brackets next to qualifier ions are percent abundances of each ion for that compound.

Urban samples were taken at four sites in Tarragona. Site 1 is the Imperial Tarraco Square, the nerved centre of the city. It is the area of most traffic and traffic jams, where several important streets converge, and it is the main access to the city. Site 2 is Carros Square, which is close to the port, and has a medium level of traffic. Site 3 is the Rambla Nova, a commercial and residential area, where traffic is not very intense. Finally, site 4 is Pla de la Seu Square, which is closed to traffic, in the historical centre of the city. Figure 2 shows the location of urban sampling sites in Tarragona city.

Industrial samples were taken at three different sites, two of which were located in the South industrial complex (sites 5 and 6). Site 5 was inside the complex, a long way from any roads. Site 6 was at the periphery

of the complex, near a road with little and occasional traffic. Site 7 was close to the petrol refinery.

A few more samples were also taken at the same day at sites 5 and 6 and in La Pineda, a nearby town which is mainly a summer tourist resort, so the intensity of traffic during this period of the year is very low.

To determine the trend of VOC levels throughout the day, urban samples were taken every two hours from 8 o'clock in the morning to 8 o'clock in the evening, while the industrial samples were taken in the morning, at midday and in the afternoon. Each site was sampled on a different day, when wind speed was lower than 5 m s⁻¹, so that it would interfere in sampling as little as possible. All samples were taken in December 2005 and January 2006.

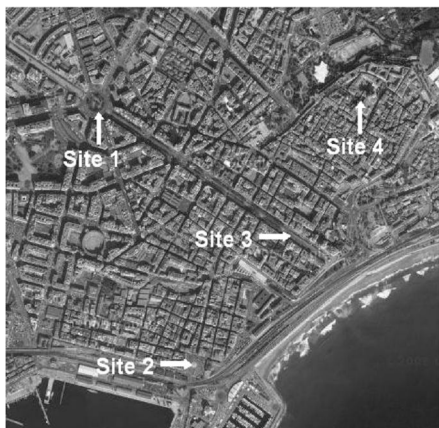


Figure 2. Map showing the location of urban sampling sites in Tarragona city.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Method development

3.1.1 Selection of multi-sorbent bed

To check the best sorbent bed, two multibed sorbent tubes were tested for the quality of their blank analysis and their retention capacity of interesting compounds.

A tube containing Tenax /Carbograph 1TD, and a tube containing Carbograph 1/Carboxen 1000 were first activated as described in anterior paragraphs. Both multisorbent beds are described by bibliography as general purpose tubes suitable for compounds ranging in volatility similar to the this study compounds volatility.

Tenax is a weak strength and hydrophobic sorbent, with an efficient desorption and low inherent artifacts level. Carbograph is a medium strength sorbent, with low level of

artifacts. Carboxen 1000 is a very strong sorbent for small molecules, but it has a significant hydrophilicity and a high level of artifacts.

After activation, both tubes were desorbed so that the quality of the blank chromatograms could be checked and compared. The initial conditions for thermal desorption were tube desorption at 275 °C for 15 min, at a flow of 30 ml min⁻¹ in splitless mode. For trap desorption, conditions were 300 °C, for 10 min, with a split flow of 15 ml min⁻¹. These conditions are within the limits recommended by method TO-17 [25] and the supplier.

Some peaks of interest appeared in the blank chromatograms of both kinds of tube, mainly from benzene, and to a lesser extent from such compounds as toluene, *m,p*-xylene, styrene and naphthalene. There were also some artifacts, which did not interfere with the target compounds. They were tentatively assigned by their mass spectrum to 2-propanone and benzaldehyde, among others. While the differences between almost all the peaks of interest in both kinds of tubes were not significant, the benzene peak was about 6 times higher in the tubes containing Carbograph 1/Carboxen 1000 than in the tubes containing Tenax /Carbograph 1TD.

Furthermore, both kinds of tube had been tested by analysing 1 µl of a dilution of 100 mg l⁻¹ of a 54-VOC standard, and peak areas from both chromatograms had been compared. The chromatograms obtained showed no significant differences between the peak areas in the two types of multisorbent beds.

Therefore, it was decided to use the multisorbent bed of Tenax/Carbograph 1TD to analyse VOCs, because the benzene peaks in the blank chromatograms were smaller than those of the multisorbent bed of Carbograph 1/Carboxen 1000, and the peak areas were similar to those of a standard analysis.

3.1.2 *Optimisation of thermal desorption parameters*

For the desorption of the compounds of interest to be optimum, the tube and trap desorption parameters were optimised by analysing 100 ng of 54 VOC standard loaded in reconditioned tubes containing Tenax/Carbograph 1TD in different conditions.

A) Trap desorption

Although tube desorption is the first step in a thermal desorption analysis, trap desorption was first optimised. This was because the total desorption from the trap had to be ensured and memory effects avoided. Figure 1b shows the scheme of the thermal desorption system in the trap desorption mode.

While tube desorption parameters were kept in the initial conditions, various temperatures between 250 and 320°C and times between 2 and 10 minutes were checked for trap desorption. The total desorption of compounds was checked by a trap blank desorption after each analysis. This was done with the "trap heat method" in the UNITY thermal desorber system. The blank chromatograms obtained showed that the compounds had been totally desorbed from

the trap in all cases. Therefore, in order to avoid the retention in the trap of other compounds present in samples, conditions of 5 minutes and 300°C were selected.

In order to enhance the response level, several lower split flow rates of 10 and 5 ml min⁻¹ and the splitless mode were tested. Of course, responses increased as the split flow decreased, and reached their highest levels in the splitless mode. However, in the splitless mode, trap desorption on the column flow as low as 1.5 ml min⁻¹ (see the chromatographic conditions, section 2.4) can reduce the lifetime of a sorbent trap, so a split flow of 5 ml min⁻¹ was chosen.

B) Tube desorption

In the tube desorption, optimal temperatures, times and flows were set to match the highest recoveries. With trap desorption parameters set at optimal values, different times, temperatures and flows of tube desorption were checked. Figure 1a shows the scheme of the thermal desorption system in the tube desorption mode.

Analyses of 100 ng of VOCs standard and blanks were made at 5, 10, 15 and 20 minutes, keeping temperature and flow in initial conditions. The areas obtained from standard chromatograms did not increase with desorption time to any significant extent. However, Figure 3a shows the level of benzene and toluene peaks of blank analysis at these different desorption times and it can be seen that both benzene and toluene increase linearly with tube desorption time. For this reason, the tube desorption time was set at 10 minutes.

Furthermore, 100 ng of VOCs were analysed and desorption temperature was tested at 250, 275, 300 and 320°C. As with tube desorption time, there was no significant change in areas in standard chromatograms with desorption temperature, excepting for benzene, which peak area increased 8% from 300°C to 320°C. Blank analysis were also performed at each desorption temperature. Figure 3b shows the peak levels of benzene and toluene in blank chromatograms, at each desorption temperature. As can be seen, they both increase with temperature, mainly benzene, whose peak shows an increase of 92% from 300 to 320°C. This increment in blank peaks can affect in a significant way the determination of benzene at low concentrations, and this may be the cause of the 8% increment of benzene area in standard analysis. The optimal temperature chosen for tube desorption is 275°C, in order to avoid the highest benzene peaks in blank analysis.

To optimise tube desorption flow, analyses were made in the splitless mode at 30, 40 and 50 ml min⁻¹. No significant increase in desorption was observed when flow was risen from 30 to 40 ml min⁻¹. However, a small decrease was observed at 50 ml min⁻¹ in some more volatile compounds that shows a possible loss of analytes from the trap. So the desorption flow through the trap was set at 30 ml min⁻¹. Furthermore, tube desorption was tested in split mode. In this way, the total tube desorption flow increases, thus increasing compound desorption. Split flows of 15, 30, 50 and 70 ml min⁻¹ were tested, but no great improvement in recoveries was observed. Consequently, in order to get the best

response, it was decided that tube desorption should take place in the splitless mode.

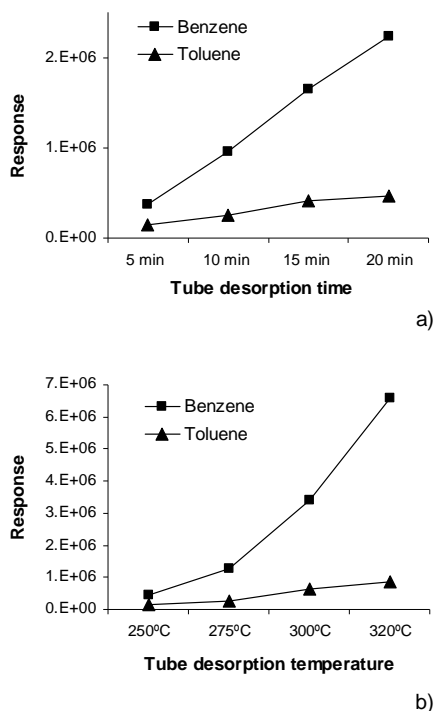


Figure 3. Levels of benzene and toluene peaks in blank chromatograms a) at different times of tube desorption, and b) at different temperatures of tube desorption.

3.2 Instrumental calibration

In the optimised thermal desorption conditions, described in anterior paragraphs, blanks of different tubes were analysed, and the levels of the compounds of interest were quantified in comparison with direction injection. Of the compounds that appeared, benzene and *m,p*-xylene had the highest levels, with an average of 1.52 and 1.04 ng,

and a relative standard deviation (RSD) of 5.3% and 14.1%, respectively, followed by toluene, naphthalene and styrene, with averages of 0.74, 0.36 and 0.27 ng respectively, and RSDs ranging from 2% to 6% ($n=4$).

To determine the instrumental repeatability, thermal desorption analyses of 100 ng of VOC standard were made in triplicate within the same day, and the relative standard deviations were calculated for all compounds (see Table 1). The method showed good precision for all compounds, with most RSD values less than 1.7%, except for five compounds, which presented RSD values minor than 4.0% ($n=3$).

External calibration was performed by analysing diluted VOC standards, taking into account peaks appearing in blanks. No internal standard was used, because of the good repeatability shown by the method. Ten calibration levels were used, at amounts ranging between 0.02 and 200 ng. Calibration curves showed good linearity, and their determination coefficients (r^2) were higher than 0.999 for all compounds. The lowest calibration level for each compound was taken as the instrumental quantification limit (LOQ) for that compound. The smaller LOQ was 0.02 ng for *sec*-butylbenzene, and the highest limits were 2.00 ng for benzene and *m,p*-xylene, and 1.00 ng for toluene.

Moreover, the instrumental detection limits (LOD) for each compound were defined as the concentrations corresponding to three times the noise of the quantifier ion. For compounds which presented peaks in blank chromatograms, LOD was calculated as the average of these peaks plus twice their

RSD. The lowest of them was 0.01 ng for 1,3-dichlorobenzene and *sec*-butylbenzene, and the highest was 1.68 ng for benzene, 1.33 ng for *m,p*-xylene and 0.79 ng for toluene.

Sample volume had to be determined to ensure that no analytes had been lost by leaking through the sorbent bed during sampling. Two identical tubes filled with Tenax/Carbograph 1 were placed in a highly contaminated atmosphere. They were connected in series, so that the back tube would retain the analytes eluted from the front tube, and contaminated air was pumped through them using the SKC air sampling pump. Samplings were performed at a fixed flow rate of 50 ml min⁻¹ for different times. In this way, air volumes between 500 and 3000 ml were sampled in each tube. It was found that most analytes were retained quantitatively in the front tube, and less than 1.5% of them appeared in the back tube in all the volumes of air sampled. The only exception was methylene chloride, which was detected in the back tube in quantities of approximately 5% when 500 ml of air was sampled. When 2500 ml of air was sampled, this quantity increased to 45%. The sample volume was set at 1200 ml, as a compromise between all the no losses of methylene chloride and the lowest detection limits.

Recoveries were also determined by analysing 1 ml of 100 mg l⁻¹ of a standard dilution of VOCs, and then analysing the same tube to check for carryover. Recovery values were determined by taking into account the loss of analytes during sampling explained in the paragraph above. All recovery values were higher than 98.9%,

except for methylene dichloride, which had a recovery of 74.9%. The low yield for this compound have already reported by Brown and Shirey [27].

Method detection limits (MDL) and method quantification limits (MQL) were calculated for the sample volume of 1200 ml. MDL ranged from $0.01 \mu\text{g m}^{-3}$ for methylene chloride, 1,2,3-trichloropropane, 1,3-dichlorobenzene and *sec*-butylbenzene, to $1.40 \mu\text{g m}^{-3}$ for benzene. MQL ranged from $0.02 \mu\text{g m}^{-3}$ for 1,2,3-trichloropropane and *sec*-butylbenzene, to $1.67 \mu\text{g m}^{-3}$ for benzene and *m,p*-xylene. These values are shown in Table 1.

The precision between real samples was determined by sampling different sorbent tubes connected in parallel, which underwent an identical sampling, transport and analytical process. The highest and lowest precision were for ethylbenzene and 1,4-dichlorobenzene respectively, with concentration average of 1.9 and $3.5 \mu\text{g m}^{-3}$, and relative standard deviation (RSD) of 2.1 and 19.5% ($n=3$).

3.3 Analysis of samples

3.3.1 Urban samples

Of the 54 VOCs studied, 19 were detected and quantified in urban areas. Table 2 shows the minimum and maximum levels observed in each of four urban sites sampled. In all urban samplings, the most abundant VOCs were BTEX (benzene, toluene ethylbenzene and xylenes), followed by 1,2,4 and 1,3,5-trimethylbenzene, styrene and 1,4-dichlorobenzene. Considerable differences were observed between the four

urban sites sampled, and matched their traffic intensity. While at site 1, an area with intense traffic, the average levels of toluene were $87.2 \mu\text{g m}^{-3}$, at site 2 and 3, areas with a medium intensity of traffic, they were 38.6 and $16.4 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, and at site 4, an area with no traffic, they were $9.4 \mu\text{g m}^{-3}$. The average benzene levels were 10.1 , 11.1 , 6.5 and $2.0 \mu\text{g m}^{-3}$ at sites 1, 2, 3 and 4, respectively. Of the samples taken at site 1 and 2, 10% exceeded the legal limit of $9 \mu\text{g m}^{-3}$ for this compound in 2006 [18].

Figure 4 shows the chromatogram of two samples, taken at 8 o'clock in the morning at site 1 and site 4. The chromatogram from site 1 shows a much higher level of VOCs than the chromatogram from site 4, in accordance with the level of traffic at each of the sites. It can therefore be concluded that the main differences between them are due to the influence of traffic. Figure 5 shows the variation in the total VOC level throughout the day at the four urban sites. It can be seen that the total VOC level varies, but more so at sites 1, 2 and 3, which also makes clear the influence of traffic.

In order to determine the presence of other sources of VOCs, the correlation between the BTEX levels was represented and calculated. Ethylbenzene and xylenes, which are typically related to emissions from gasoline vehicles [28], showed a good correlation, as can be seen in Figure 6a, with a linear coefficient of 0.992. This shows that they predominantly come from a single source: traffic. However, the correlation between benzene and toluene (B-T) was not so good (see Figure 6b). The linear coefficient was 0.405, similar to the correlation B-E and T-E. This shows the

presence of other sources for benzene and toluene, such as industrial activities. In urban areas, T/B ratios have been reported to have values between 2.0 and 3.3 in Rome [29] and between 2.6 and 9 in Vitoria

(Basque Country) [5]. The mean value found in Tarragona urban areas is 4.3. However, the values vary considerably (between 1.0 and 26.7), which indicates that on occasions, there are other sources.

Table 2. Target compounds found at urban and industrial sites, minimum and maximum levels ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Nº	Compound	Site 1		Site 2		Site 3		Site 4		Site 5		Site 6		Site 7	
		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
2	Methylene chloride	0.2	5.7	n.q. ^a	0.6	0.6	4.9	n.d.	1.4	0.3	24.6	0.5	35.3	0.2	0.7
8	Chloroform	n.d. ^a	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	0.2	0.1	1.1	0.1	0.3	0.2	11.5	0.1	0.4
9	1,1,1-Trichloroethane	0.1	0.2	n.d.	0.2	n.d.	0.2	n.d.	0.2	n.q.	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
10	1,2-Dichloroethane	0.1	0.1	n.d.	0.6	0.1	0.1	0.1	2.2	0.1	0.5	0.2	5.5	0.1	1.7
12	Benzene	2.9	25.7	6	27.9	5.3	8.8	n.d.	4.4	n.d.	6.0	4.0	16.1	n.d.	6.5
13	Carbon tetrachloride	0.6	0.9	0.8	1.1	0.6	0.8	0.8	1.2	1.0	1.2	1.0	2.2	1.3	1.7
14	Trichloroethylene	0.2	0.3	n.d.	0.2	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2
20	Toluene	45.3	134.7	14.1	68.3	6.8	31.8	6.4	12.8	7.4	8.2	7.6	15.9	7.6	8.9
25	Tetrachloroethene	1.0	9.8	0.3	2.5	0.4	2.0	0.3	2.2	n.d.	0.4	0.2	0.4	n.d.	n.d.
28	Ethylbenzene	5.6	22.1	2.5	11.6	1.0	6.0	1.3	4.5	1.0	10.9	1.7	4.7	2.0	12.0
29,30	m,p-Xylene	16.4	63.9	6.8	33.7	4.7	15.1	3.2	11.4	2.2	4.9	5.1	8.1	4.4	5.1
32	Styrene	1.1	4.7	0.5	2.4	n.d.	1.0	n.q.	1.4	1.9	7.5	1.5	15.2	1.3	15.1
33	o-Xylene	6.0	23.1	2.7	12.5	1.0	5.6	1.1	2.6	0.9	1.8	1.6	2.5	1.2	15.1
38	n-Propylbenzene	0.5	1.9	0.2	1.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3
40	4-Chlorotoluene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
41	1,3,5-Trimethylbenzene	1.1	4.0	0.5	2.3	0.2	1.0	0.2	0.9	n.q.	0.3	0.4	0.5	n.d.	0.5
42	tert-Butylbenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
43	1,2,4-Trimethylbenzene	3.7	13.9	1.7	7.6	1.1	3.4	0.6	2.7	0.7	0.9	1.2	1.8	1.1	2.4
45	sec-Butylbenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1
46	1,4-Dichlorobenzene	0.8	2.8	2.3	2.8	0.7	3.2	0.6	1.8	1.8	4.1	1.9	4.9	2.1	23.0
47	p-Isopropyltoluene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.q.	n.d.	n.d.	n.d.	0.6
49	n-Butylbenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.8	n.d.	n.q.	n.d.	n.q.
52	Naphthalene	n.d.	1.1	n.d.	0.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.q.	n.d.	0.6
	Total VOCs	87.4	306.4	40.1	174.1	27.6	80.9	18.1	40.7	26.1	59.4	19.5	66.7	27.2	84.4

^a n.d.: compound not detected (value < MDL); n.q.: compound not quantified (value < MQL).

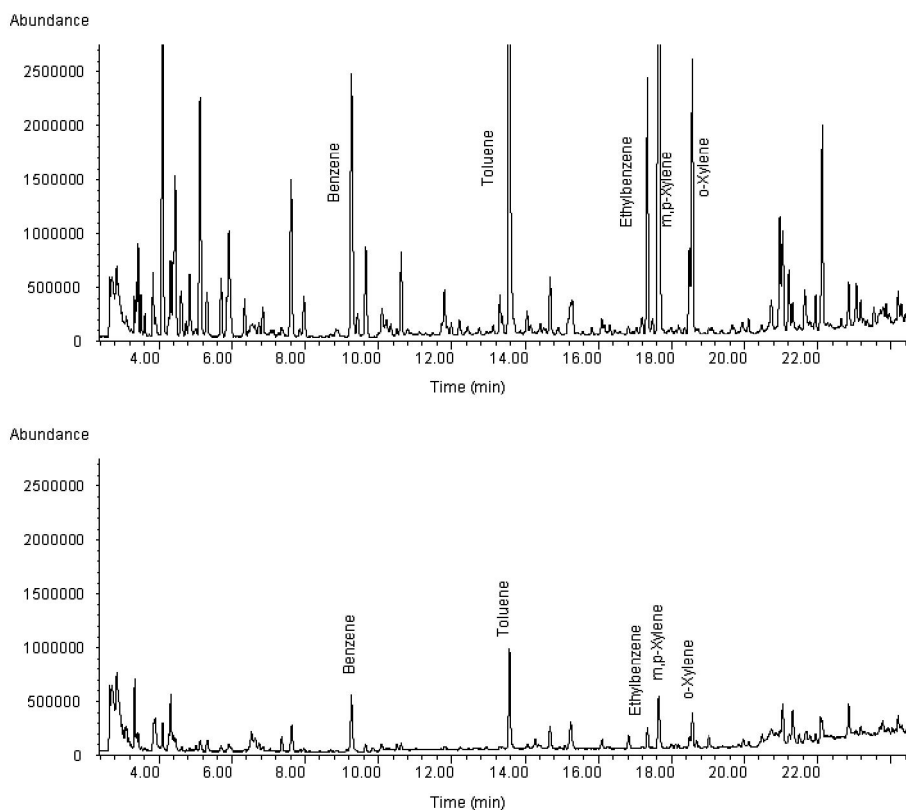


Figure 4. Chromatograms of samples taken in site 1 (above) and site 4 (below), at 8:00 A.M.

The average styrene levels found in all urban samples was $1.2 \mu\text{g m}^{-3}$. In urban areas, the mean of this compound was detected to be $0.7 \mu\text{g m}^{-3}$ by Zhu et. al. [12]. The correlation between the urban levels of styrene and ethylbenzene is represented in Figure 6c. It can be seen that at low levels the correlation is worse than at high levels. This means that the main source of styrene in the urban atmosphere is traffic, and the

influence of industrial emissions is detected at low levels.

3.3.2 Industrial samples

24 VOCs were detected and quantified in industrial areas. The maximum and minimum levels found in industrial samples are presented in Table 2. The most abundant VOC in this case depended on the

sampling site. For example, methylene chloride was the most abundant VOC at sites 5 and 6, with an average of 8.4 and 16.6 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectively, while at site 7 it appeared at very low levels, around 0.5 $\mu\text{g m}^{-3}$. Although it has been detected in residential and traffic intersection areas [6], methylene chloride is produced in the South complex, near sampling sites 5 and 6, and it may be the reason for this higher level. At site 7, near the oil refinery, levels of 1,4-dichlorobenzene were higher, with an average of 10.1 $\mu\text{g m}^{-3}$. This compound is associated with cleaning products, and has been detected in indoor atmospheres at levels of 9.8 $\mu\text{g m}^{-3}$ [22], but it has not appeared in any studies around industrial atmospheres, and is not a product manufactured in this complex, according to our information.

Chloroform appeared at site 6 at an average of 4.0 $\mu\text{g m}^{-3}$, but at sites 5 and 7 it was at levels of about 0.2 $\mu\text{g m}^{-3}$. This may be because site 6 is near the centre of production of this compound. BTEX are also present at relatively high levels. The average observed for toluene is 7.7, 11.7 and 8.4 $\mu\text{g m}^{-3}$ at sites 5, 6 and 7, respectively. For benzene, the averages are 3.7, 9.4 and 4.7 $\mu\text{g m}^{-3}$. At site 7, near the petrochemical complex, the T/B ratio was 1.8, very similar to the average T/B ratio close to 2 found by Kalabokas et al. [14], around an oil refinery. There is a very poor correlation between all BTEX, which indicates that BTEX emissions have more than one source.

Higher levels of styrene were also detected in industrial samples, with an average of 6

$\mu\text{g m}^{-3}$. Styrene is produced in these complexes, which may explain these higher levels. This may confirm the influence of industrial emissions in urban air, as mentioned above.

Daily variations in total VOCs were observed. At sites 5 and 7, levels were higher in the morning. In general, total VOC levels were lower in industrial samples than in some urban samples. This observation was also made by Kalabokas et al. [14].

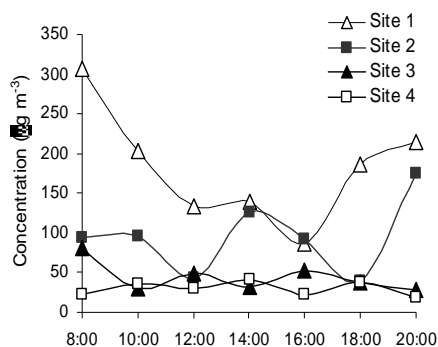


Figure 5. Total VOCs along a day in four urban sites.

In other samples, BTEX levels were seen to observe differently. In a sample taken at site 6 the concentration of benzene was 209.3 $\mu\text{g m}^{-3}$, the concentration of toluene was 31.2 $\mu\text{g m}^{-3}$ and the T/B ratio was 0.15. These levels of benzene and toluene are higher than usual, and the T/B ratio is the opposite of the habitual T/B ratios. At site 5, benzene and toluene concentrations were 14.0 and 6.9 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectively, with a T/B ratio of 0.49. This shows a high emission of benzene, mainly near site 6, but which

affects site 5. In the same day, a sample was taken in La Pineda, a town 2 kilometres from the South complex, with very little traffic at this time of year. The levels of benzene and toluene found were 71.4 and 30.8 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectively, with a T/B ratio of 0.44. This shows that the specific emission detected at site 6 had an effect on the La Pineda atmosphere.

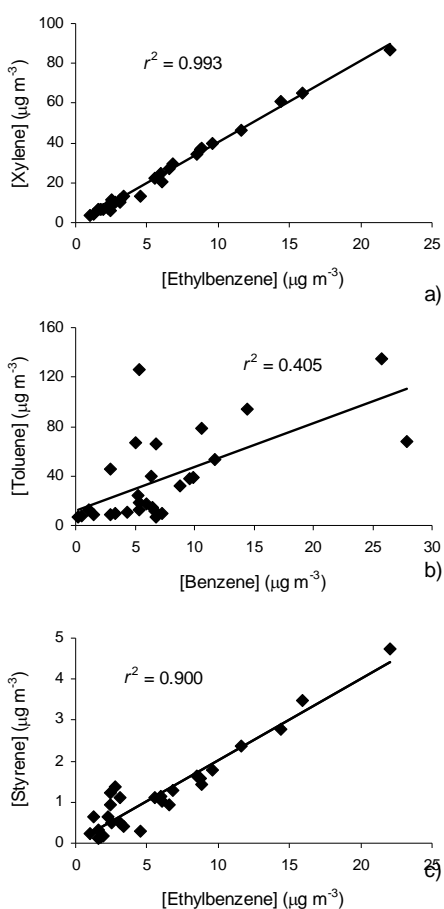


Figure 6. Correlation between urban levels of a) ethylbenzene and xylenes, b) benzene and toluene, and c) ethylbenzene and styrene.

CONCLUSIONS

In this paper, an analytical method has been optimised to determine 54 volatile organic compounds in air by TD-GC/MS. The method presents good recoveries for all compounds. The linearity in the responses and the repeatability for all compounds is also good. The analysis of blanks showed the presence of some compounds of interest, mainly benzene and toluene, which affect the detection limits for these compounds. However, the high levels of these compounds in real samples mean that the method can be useful for determining them.

Urban samples measured in Tarragona city have made it clear that traffic emissions affect VOC levels. The variability in these levels throughout the day has been seen to depend on the amount of traffic. Although traffic emissions are the main source of VOCs in urban samples, the bad B-T correlation and the B/T ratios show the presence of other sources of these compounds. Toluene and xylenes were the most abundant VOCs in most samples, followed by benzene and ethylbenzene. In the two areas with the highest intensity of traffic, the legal limit of 9 $\mu\text{g m}^{-3}$ for benzene was exceeded in 10% of the samples.

In general the total VOC level was found to be lower in industrial samples than in urban areas with a high intensity of traffic. While BTEX were always the most abundant VOCs in urban samples, methylene chloride, 1,4-dichlorobenzene, chloroform and styrene were the most abundant VOCs in industrial samples, depending of site of sampling. According to our database, they

are all produced in this industrial area, except 1,4-dichlorobenzene, which may explain why their levels are high. Industrial emissions can influence urban atmospheres. This can be observed in the case of styrene.

Acknowledgements

M. R. Ras would like to thank the Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca, of the Generalitat de Catalunya, for her pre-doctoral grant (2005 FI 00018).

References

- [1] J. Dewulf and H. Van Langenhove, *J. Chromatogr. A*, 843 (1999) 163.
- [2] C. J. Weschler and H. C. Shields, *Atmos. Environ.*, 31 (1997) 3487.
- [3] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995. *Toxicology Information Sheets*, <http://www.atsdr.cdc.gov/> (accessed on December 15, 2004).
- [4] K. Rumchev, J. Spickett, M. Bulsara, M. Phillips and S. Stick, *Thorax*, 59 (2004) 746.
- [5] O. Baroja, E. Rodríguez, Z. Gomez de Balugera, A. Goicolea, N. Unceta, C. Sampedro, A. Alonso and R. J. Barrio, *J. Environ. Sci. Heal., A*, 40 (2005) 343.
- [6] A. Srivastava, A. E. Joseph, S. Patil, A. More, R. C. Dixit and M. Prakash, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 59.
- [7] V. Fernández, P. López, S. Muniategui, D. Prada, E. Fernández and X. Tomàs, *Sci. Total Environ.*, 334-335 (2004) 167.
- [8] A. Papadopoulos, C. Vassilakos, J. Hatzianestis, T. Maggos and J. G. Bartzis, *Fresen. Environ. Bull.*, 14 (2005) 498.
- [9] V. Fernández, P. López, S. Muniategui and D. Prada, *Fresen. Environ. Bull.*, 14 (2005) 368.
- [10] M. T. Bomboí, A. Pérez, B. Rodríguez, D. Galán, A. Díaz and R. Fernández, *Fresen. Environ. Bull.*, 11 (2002) 437.
- [11] L. Zhao, X. Wang, Q. He, H. Wang, G. Sheng, L. Y. Chan, J. Fu and D. R. Blake, *Atmos. Environ.*, 38 (2004) 6177.
- [12] J. Zhu, R. Newhook, L. Marro and C. C. Chan, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 3964.
- [13] X. Han and L. P. Naeher, *Environ. Int.*, 32 (2006) 106.
- [14] P. D. Kalabokas, J. Hatzianestis, J. G. Bartzis and P. Papagiannakopoulos, *Atmos. Environ.*, 35 (2001) 2545.
- [15] E. Cetin, M. Odabasi and R. Seyfioglu, *Sci. Total Environ.*, 312 (2003) 103.
- [16] T. Lin, U. Sree, S. Tseng, K. H. Chiu, C. Wu and J. Lo, *Atmos. Environ.*, 38 (2004) 4111.
- [17] C. Gariazzo, A. Pelliccioni, P. Di Filippo, F. Sallusti and A. Cecinato, *Water Air Soil Poll.*, 167 (2005) 17.
- [18] Council Directive 96/62/CE of 27 September 1996 on ambient air quality assessment and management. Official Journal of the European Communities L 296, 21st November 1996.
- [19] M. Harper, *J. Chromatogr. A*, 885 (2000) 129.
- [20] V. Camel and M. Caude, *J. Chromatogr. A*, 710 (1995) 3.
- [21] J. Volden, Y. Thomassen, T. Greibrokk, S. Thorud and P. Molander, *Anal. Chim. Acta*, 530 (2005) 263.

- [22] Ö. O. Kuntasal, D. Karman, D. Wang, S. G. Tuncel and G. Tuncel, *J. Chromatogr. A*, 1099 (2005) 43.
- [23] P. Fastyn, W. Kornacki, T. Gierczak, J. Gawlowski and J. Niedzielski, *J. Chromatogr. A*, 1078 (2005) 7.
- [24] N. Turner, M. Jones, K. Grice, D. Dawson, M. Ioppolo-Armanios and S. J. Fisher, *Atmos. Environ.*, 40 (2006) 3381.
- [25] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Compendium Method TO-17: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using active sampling onto sorbent tubes*. EPA/625/R-96/010b.
- [26] AEQT, Chemical Companies Association of Tarragona, 2005, <http://www.aeqt.com> (accessed on January 24, 2006)
- [27] J. Brown and B. Shirey, 1991. *A tool for selecting an adsorbent for thermal desorption applications*. Supelco, Bellefonte, U.S.A.
- [28] X. Wang, G. Sheng, J. Fu, C. Chan, S. Lee, L. Y. Chan and Z. Wang, *Atmos. Environ.*, 36 (2002) 5141.
- [29] D. Brocco, R. Fratarcangeli, L. Lepore, M. Petricca and I. Ventrone, *Atmos. Environ.*, 31 (1997) 557.

II.1.2 *VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN AIR AT URBAN AND
INDUSTRIAL AREAS IN THE TARRAGONA REGION BY
THERMAL DESORPTION AND GAS CHROMATOGRAPHY –
MASS SPECTROMETRY*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

**VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN AIR AT URBAN AND INDUSTRIAL AREAS IN THE
TARRAGONA REGION BY THERMAL DESORPTION AND GAS CHROMATOGRAPHY –
MASS SPECTROMETRY**

Maria Rosa Ras, Rosa Maria Marcé and Francesc Borrull

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

Abstract

Annual trends of a group of 66 volatile organic compounds (VOCs), containing 20 ozone precursors, were the aim of a sampling campaign carried out for a year in air at urban and industrial areas from Tarragona region. VOCs were determined by active collection on multisorbent tubes, followed by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. The analytical method was developed and validated, showing good levels of detection and quantification, recoveries, precision and linearity for all the compounds in the range being studied. All the industrial and urban samples taken during the sampling campaign were similar in their qualitative composition. The most abundant compound in all urban and industrial sites was *i*-pentane, with concentrations between 15.2 and 202.1 $\mu\text{g m}^{-3}$ in urban sites, and between 1.3 and 98.6 $\mu\text{g m}^{-3}$ in industrial sites. In urban sites, the following compounds in order of abundance were toluene, *n*-pentane, *m,p*-xylene and *o*-xylene, with maximum levels of 150.6, 45.8, 42.3 and 31.7 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively. In industrial sites, the most abundant compounds depended on the sampled site.

Keywords: Air monitorization, industrial areas, multisorbent tubes, petrochemical industry, thermal desorption, urban areas, volatile organic compounds.

1. INTRODUCTION

Volatile organic compounds (VOCs) are characterised by vapour pressure higher than 1.4 hPa under ambient conditions. VOCs play an important role in the chemistry of the atmosphere; it is well known their role in the formation of photochemical smog and its associated oxidants, degrading air quality and threatening both human and ecosystem health [1, 2], and their contribution to stratospheric ozone depletion and the greenhouse effect [3].

VOCs may also represent a potential threat to human health. Although short-term exposure at particular concentrations of some VOCs present in air is not considered acutely harmful to human health, long-term exposure may result in mutagenic and carcinogenic effects. Exposure to VOCs can cause acute and chronic effects, such as respiratory damage and can therefore increase, for example, the risk of asthma. They can also affect the nervous, immune and reproductive systems. Classic neurological symptoms associated with VOCs are feelings of fatigue, headaches, dizziness, nausea, lethargy and depression [1, 4-7]. Moreover, benzene and tetrachloroethene have been identified as powerful carcinogenic agents by the World Health Organization (WHO) [8].

Major sources of anthropogenic VOCs are industrial processes, oil refining and distribution, and road traffic [1]. Oil refining is associated with emitting volatile organic compounds, mainly hydrocarbons, into the atmosphere, originated from the production

processes, storage tanks, transport pipelines and waste area [9-11]. VOC levels around the chemical and petrochemical industry [8, 10-17], and in urban atmospheres [2, 6, 8, 13, 15-27] have been studied. The main source of VOCs in urban areas is road traffic and other combustion processes, and fuel evaporation. BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and *m,p,o*-xylene) are mainly released from traffic vehicles [27]. Also, isopentane, *n*-pentane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, and *n*-heptane are major VOCs present in exhaust from motorcycle engines [1].

Nowadays, European air quality standards regulate the maximum level of benzene, which was $10 \mu\text{g m}^{-3}$, from January 2005, but this limit is being progressively reduced by $1 \mu\text{g m}^{-3}$ a year, to $5 \mu\text{g m}^{-3}$ by January 2010 [28]. Regarding ozone regulation in ambient air, the legislation recommends measuring a list of VOC ozone precursors in order to analyse the trends of these compounds, check the efficiency of emission reduction strategies, and help to attribute emission sources [29].

VOCs are commonly monitored by continuous sampling and analysis on-line by gas chromatography, by sampling on passivated canisters or by dynamic or diffusive adsorption on solid adsorbents, and analysed by thermal desorption and gas chromatography with mass spectrometry (MS) or flame ionisation detection (FID) [1, 3, 30-34]. Because air pollutants are present at very low concentrations, their isolation and enrichment is an important step in the analytical procedures used to determine their presence [33, 35]. In recent years,

adsorption in solid sorbents, and subsequent thermal desorption (TD) with cryogenic enrichment has become very useful, because it is a good method to solve the need of sensitivity and simplicity and also is a good alternative to CS₂ extraction of hydrocarbons and pre-concentration steps in general [36-39].

In previous studies, the authors developed a method for determining 54 VOCs in air. Also, some samples taken from urban and industrial areas in Tarragona were analysed [16]. Tarragona is a region in the south of Catalonia (Spain), where is sited one of the most important petrochemical centre in the south of Europe, which includes an oil refinery, several petrochemical factories, and a large industrial port. In the present study, a method for determining a group of 66 VOCs, with 20 of them being recognized as ozone precursors and whose determination is recommended by the legislation regarding to the ozone in ambient air [29], has been developed by active adsorption in multibed sorbent tubes, subsequent thermal desorption with cryofocusing in a cold trap, and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. This method has been applied to an annual monitoring campaign of VOCs in several urban and industrial areas.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Chemical standards

External calibration was carried out with a Volatile Organic Calibration Mix containing 54 VOCs at 2000 mg l⁻¹ in methanol (Supelco, Bellefonte, USA), and the

following compounds: *i*-pentane, 1-pentene, *n*-pentane, 2-pentene (*cis/trans* mixture), isoprene, *i*-hexene, *n*-hexane, *i*-octane, *n*-heptane, *n*-octane and 1,2,3-trimethylbenzene, which were supplied by Aldrich (St. Louis, U.S.A.). The list of total compounds determined in this work appears in Table 1, where the ozone precursors are in italics. Standard levels were prepared by dilution in methanol for gas chromatography (Merck KGaA, Darmstadt, Germany).

2.2 Field sampling in sorbent tubes

Stainless-steel tubes (89 mm x 6.4 mm o.d.) containing a multisorbent bed of about 350 g of Tenax TA/Carbograph 1 (Markes International Limited, Llantrisant, U.K.) were first activated by using 99.999% pure nitrogen gas at a flow of 100 ml min⁻¹ and temperatures of 100, 200, 300 and 335 °C for one hour each, according to the supplier's recommendations.

Ambient VOCs were collected by using an air sampling pump (SKC, Eighty Four, U.S.A.) to pump air samples through preconditioned tubes with Tenax TA/Carbograph 1 at a flow-rate of 50 ml min⁻¹, for 24 minutes, meaning that the pumped air volume was of 1200 ml. The pump was calibrated using a DFC-HR digital flow meter (Alltech, Deerfield, U.S.A.) before and after each sampling, and the flow-rate average was used to determine the volume of air sampled. After each analysis, the tubes were reconditioned by cleaning in the same way, but for 15 minutes at each temperature. The clean tubes were capped with ¼ inch brass long-term storage caps with ¼ inch combined PTFE ferrules, stored in hermetically sealable glass jars in order to

prevent any ambient contamination of the sorbents, and used for new analyses within one week.

For field sampling, the tubes were transported in the glass jar, and returned to it immediately after sampling. Each monitoring day,

a field blank was taken from an identical tube, uncapped and immediately resealed at the monitoring site, but it did not actually have air pumped through it [40]. Samples were analysed as soon as possible, or kept in the refrigerator during storage and analysed the day after the sampling.

Table 1. Target compounds found at urban and industrial sites, minimum and maximum levels ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Nº	Compound ^{a,b}	Site U1		Site U2		Site U3		Site U4		Site I1		Site I2		Site I3	
		Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
1	<i>i</i> -Pentane	19.9	54.2	19.0	126.8	37.0	202.1	n.d.	15.2	1.3	64.2	1.7	56.8	13.9	98.6
2	1-Pentene	n.d.	6.8	n.d.	7.6	n.d.	9.0	n.d.	4.5	n.d.	19.7	n.d.	4.7	n.d.	11.0
3	<i>n</i> -Pentane	1.2	12.0	1.1	24.2	1.2	45.8	n.q.	30.9	0.4	21.9	n.q.	40.1	3.1	47.2
4	2- <i>trans</i> -Pentene	1.0	2.7	0.7	7.3	1.8	13.2	n.d.	0.9	n.d.	2.6	0.2	1.2	n.d.	2.1
5	Isoprene	1.7	5.1	0.9	5.0	1.6	7.2	n.d.	1.6	0.8	7.6	0.9	1.7	0.5	2.1
6	2- <i>cis</i> -Pentene	n.q.	2.4	n.q.	6.3	0.9	11.2	n.d.	n.q.	n.d.	2.8	n.d.	n.d.	n.d.	1.6
7	1,1-Dichloroethylene	n.d.	0.2	n.d.	0.5	n.d.	0.3	n.d.	0.1	n.d.	0.2	n.d.	0.7	n.d.	0.7
8	Methylene chloride	n.d.	2.9	n.d.	5.4	n.d.	2.4	n.d.	0.4	n.d.	39.4	n.d.	12.2	n.d.	15.6
9	<i>i</i> -Hexene	n.d.	0.6	n.d.	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10	Trans-1,2-Dichloroethylene	n.d.	0.4	n.d.	1.1	n.d.	0.4	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	n.d.	0.7	n.d.	0.5
11	1,1-Dichloroethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.6	n.d.	0.5
12	<i>n</i> -Hexane	0.9	2.2	0.8	5.5	1.5	7.1	n.q.	0.9	n.d.	5.2	0.7	12.9	0.5	15.4
13	Cis 1,2-Dichloroethylene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.4	n.d.	0.3
14	2,2-Dichloropropane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
15	Bromochloromethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
16	Chloroform	n.d.	0.4	n.d.	0.9	n.d.	0.6	n.d.	0.2	n.d.	60.2	n.d.	6.5	n.d.	1.4
17	1,1,1-Trichloroethane	n.d.	0.3	n.d.	0.3	n.d.	0.3	n.d.	0.2	n.d.	0.2	n.d.	0.3	n.d.	0.2
18	1,2-Dichloroethane	n.d.	0.3	n.d.	0.7	n.d.	0.3	n.d.	0.1	n.d.	42.4	n.d.	22.1	n.d.	7.7
19	1,1-Dichloropropene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20	Benzene	2.2	9.1	n.d.	13.7	n.d.	16.6	n.d.	n.d.	n.d.	14.0	n.d.	8.9	n.d.	11.5
21	Carbon tetrachloride	n.d.	1.5	n.d.	2.3	0.2	1.3	n.d.	0.9	n.d.	4.9	0.8	5.5	0.1	2.3
22	<i>i</i> -Octane	n.d.	0.3	n.d.	1.1	n.d.	0.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.3	n.d.	0.2
23	<i>n</i> -Heptane	1.2	3.8	1.0	7.7	1.8	15.0	n.d.	1.0	0.5	3.6	0.4	9.0	0.5	6.0
24	Trichloroethylene	n.d.	0.9	n.d.	0.9	n.d.	0.7	n.d.	0.1	n.d.	1.2	n.d.	0.2	n.d.	0.3
25	1,2-Dichloropropane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	0.6	n.d.	0.1	n.d.	n.d.
26	Dibromomethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27	Bromodichloromethane	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	n.d.	0.2	n.d.	n.d.	n.d.	0.3	n.d.	0.4	n.d.	0.5
28	Cis 1,3-Dichloropropene	n.d.	0.1	n.d.	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
29	Trans-1,3-Dichloropropene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
30	Toluene	6.3	48.5	1.6	83.5	6.8	150.6	n.d.	5.2	1.5	24.2	2.1	9.2	2.9	36.0
31	1,1,2-Trichloroethane	n.d.	0.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.0	n.d.	0.2	n.d.	n.d.
32	1,3-Dichloropropane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
33	<i>n</i> -Octane	0.5	2.4	0.5	3.4	1.1	6.0	n.d.	0.4	0.2	2.8	0.4	3.4	0.4	2.7
34	Dibromochloromethane	n.d.	0.1	n.d.	0.1	n.d.	0.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.4	n.d.	n.d.

Table 1. (continuation)

Nº	Compound ^{ab}	Site U1		Site U2		Site U3		Site U4		Site I1		Site I2		Site I3	
		Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
35	1,2-Dibromoethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
36	Tetrachloroethene	n.d.	3.4	n.d.	1.4	n.d.	3.7	n.d.	0.2	n.d.	4.0	n.d.	1.2	n.d.	0.7
37	Chlorobenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	n.d.	1.3	n.d.	0.2
38	1,1,1,2-Tetrachloroethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
39	<i>Ethylbenzene</i>	1.4	8.3	1.6	14.8	2.6	25.6	n.d.	4.2	0.2	7.7	0.6	4.7	0.4	65.5
40,41	<i>m,p-Xylene</i>	2.5	14.6	2.7	25.5	3.9	42.3	n.d.	6.3	n.d.	10.9	n.d.	7.5	n.d.	17.6
42	Bromoform	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.6	n.d.	n.d.
43	Styrene	n.d.	2.8	n.d.	2.2	n.d.	3.1	n.d.	0.6	n.d.	1.4	n.d.	2.5	n.d.	23.1
44	<i>o-Xylene</i>	1.9	11.5	1.9	19.2	3.0	31.7	n.d.	2.3	0.2	6.4	0.6	3.1	0.3	6.8
45	1,1,2,2-Tetrachloroethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
46	1,2,3-Trichloropropane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
47	Isopropylbenzene	n.d.	1.8	n.d.	2.4	n.d.	3.0	n.d.	1.9	n.d.	4.0	n.d.	2.6	n.d.	2.0
48	Bromobenzene	n.d.	1.5	n.d.	1.5	n.d.	1.2	n.d.	1.6	n.d.	0.9	n.d.	1.2	n.d.	0.6
49	n-Propylbenzene	n.d.	1.4	n.d.	2.1	n.d.	2.9	n.d.	0.1	n.d.	1.3	n.d.	0.4	n.d.	1.3
50	2-Chlorotoluene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
51	4-Chlorotoluene	n.d.	0.3	n.d.	0.5	n.d.	1.0	n.d.	0.1	n.d.	0.2	n.d.	0.1	n.d.	0.2
52	<i>1,3,5-Trimethylbenzene</i>	0.4	2.1	0.1	4.1	0.4	5.9	n.d.	0.3	n.d.	1.7	n.d.	0.6	0.1	1.9
53	tert-Butylbenzene	n.d.	0.8	n.d.	1.9	n.d.	2.6	n.d.	0.1	n.d.	0.3	n.d.	0.2	n.d.	0.2
54	<i>1,2,4-Trimethylbenzene</i>	1.6	9.3	0.4	14.0	1.2	20.4	n.d.	1.6	0.3	6.1	0.5	3.7	0.3	7.6
55	1,3-Dichlorobenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
56	sec-Butylbenzene	n.d.	0.1	n.d.	0.2	n.d.	0.2	n.d.	0.0	n.d.	0.2	n.d.	0.1	n.d.	0.3
57	<i>1,2,3-Trimethylbenzene</i>	n.d.	1.6	0.4	2.9	0.7	4.0	n.d.	0.9	n.q.	2.6	0.2	0.4	n.q.	2.1
58	1,4-Dichlorobenzene	n.d.	4.3	n.d.	6.0	n.d.	4.9	n.d.	1.0	n.d.	7.8	n.d.	1.9	n.d.	5.4
59	p-Isopropyltoluene	n.d.	0.6	n.d.	0.7	n.d.	0.4	n.d.	0.6	n.d.	1.2	n.d.	0.3	n.d.	0.8
60	1,2-Dichlorobenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	n.d.	n.d.
61	n-Butylbenzene	n.d.	0.2	n.d.	0.5	n.d.	0.5	n.d.	0.2	n.d.	0.8	n.d.	0.2	n.d.	0.7
62	1,2-Dibromo-3-chloropropane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
63	1,2,4-Trichlorobenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
64	Naphthalene	n.d.	0.7	n.d.	2.5	n.d.	1.3	n.d.	2.0	n.d.	1.8	n.d.	0.7	n.d.	1.8
65	Hexachlorobutadiene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
66	1,2,3-Trichlorobenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: compound not detected (Value<MDL); n.q.: compound not quantified (value<MQL).

^a Compounds that appear in more than 50% of samples are in bold.

^b VOCs ozone precursors are in italics.

2.3 Desorption and chromatographic analysis

Desorption was carried out on a UNITY thermal desorber coupled to an ULTRA automatic sampler (both from Markes International Limited, Llantrisant, U.K.). The sorbent tube was heated to 275 °C for 10 minutes, while 99.999% pure helium gas

was passed through the tube at a flow rate of 30 ml min⁻¹ to desorb the analytes and focus them into a hydrophobic and general purpose cold trap, packed with Tenax TA and Carbograph 1, which was kept at -10 °C by a Peltier cooler. Split was not applied in this step. The trap was then heated to 300 °C with the steepest temperature ramp possible for 5 minutes. The VOCs were

quickly desorbed from the trap and injected into the chromatographic column. A split flow of 5 ml min⁻¹ was applied in this step. More details about the thermal desorption system are given in a previous work [16].

Separation and detection were done in a 6890N gas chromatograph and a 5973 *inert* mass spectrometer (Agilent Technologies, Palo Alto, U.S.A.), using a TRACSIL Meta.X5 capillary column (60 m, 0.32 mm, 1.0 µm) (TEKNOKROMA, Barcelona, Spain) and 99.999% pure helium gas as the carrier at a flow rate of 1.5 ml min⁻¹. The oven temperature of GC was initially held at 40 °C for 5 minutes, raised to 140 °C at a rate of 6 °C min⁻¹ and then raised to 220 °C at a rate of 15 °C min⁻¹ and held for 3 minutes. The mass spectrometer acquired data in scan mode with an m/z interval from 35 to 280. The compounds were quantified using a target ion and identified using qualifier ions and retention time. Table 2 summarizes the experimental conditions.

2.4 Calibration

Standard levels were prepared by dilution from commercial solutions in methanol (see section 2.1), and ranged between 0.02 and 200 mg l⁻¹. They were freshly prepared at the moment of calibration.

External liquid standards were loaded into sorbent tubes by a Calibration Solution Loading Ring (Agilent Technologies, Palo Alto, U.S.A.). It was equipped with a tube insert and a gas valve system, which allows a 99.999% pure helium flow to pass through the tube at a fixed flow rate of 100 ml min⁻¹. A conventional GC syringe was used to inject 1 µl of each standard dilution into the

tube through a septum, meaning this was deposited in the sampling end of tube. After the injection, a short time (about 20 seconds) had to elapse before the needle was withdrawn from the septum to allow the VOCs to be fully evaporated and retained on the sorbent bed, while the solvent was purged from the tube, as is recommended by the manufacturer. The tube was then immediately desorbed and the analysis was performed, under the same conditions as the samples.

Table 2. Experimental conditions for VOCs determination.

SAMPLING	Stainless steel tubes containing Tenax TA + Carboxograph 1 (Markes Int. Ltd.)			
	Flow-rate	50 ml min ⁻¹		
	Time	24 min		
DESORPTION	Tube	Tube desorption	5 min, 200 °C, split off	
		Desorption flow	30 ml min ⁻¹	
	Trap temperature	-10 °C		
	Trap	Hydrophobic trap, for general purpose (Markes Int. Ltd.)		
		Trap desorption	5 min, 300 °C, split on	
		Desorption flow	6.5 ml min ⁻¹	
		Split flow	5 ml min ⁻¹	
Split rate	4.3:1			
ANALYSIS	GC	Traksil Meta X5 column 60m x 0.32mm x 1µm (Teknokroma)		
		Column flow	1.5 ml min ⁻¹	
	Oven program	40 °C for 5 min 6 °C min ⁻¹ to 140 °C 15 °C min ⁻¹ to 220 °C, for 3 min		
	MS	Mode	Full Scan	
		m/z range	35 to 280	
Quantification		By quantifier ion		

2.5 Analysis of samples

Tarragona is a city on the Mediterranean coast, which has a population of about

120000 habitants, and a population density of 1900 inhab Km². Industrial activity in the Tarragona region is mainly based on the chemical industry and the transformation of oil derivatives. It also has one of biggest industrial maritime ports in Spain. Almost all industrial activity takes place in two industrial complexes, called North and South. Most production centres are in the South complex, which has a surface area of 717 hectares, and several chemical and petrochemical plants. The North complex has a surface area of 470 hectares, and an oil refinery nearby. Both complexes have a production capacity of about 18000000 tonnes a year of chemical products. Some of the products manufactured are vinyl acetate, chloride acid, benzene, chloroform, methylene chloride, polyvinyl chloride, fuels, propane, kerosene and so on [41].

Urban samples were taken at four sites in Tarragona. Site U1 is the Imperial Tarraco Square, the nerved centre of the city. It is the area which has the most traffic and traffic jams and where several important streets converge, and it is the main access to the city. Site U2 is Carros Square, which is close to the port, and has a medium level of traffic. Site U3 is the Rambla Nova, a commercial and residential area where traffic is also intense. Finally, site U4 is Pla de la Seu Square, in the historical centre of the city, where traffic is restricted. Sampling at these points was made at a distance of about 3 meters from the traffic flow, in order to get no direct influence from traffic exhausts in samples.

Samples from industrial areas were taken at three different sites, two of which were located in the South industrial complex (sites

I1 and I2). Site I1 was inside the complex, a long way from any roads. Site I2 was at the periphery of the complex, near a road with little and occasional traffic. Site I3 was close to the oil refinery. Figure 1 shows the location of both industrial areas and Tarragona city.

The annual campaign consisted of monthly sampling at each site, from March 2006 to February 2007. Sampling was done at about 1.5 meters high from the ground, and on days when wind speed was lower than 5 m s⁻¹, so that it would interfere with sampling as little as possible.

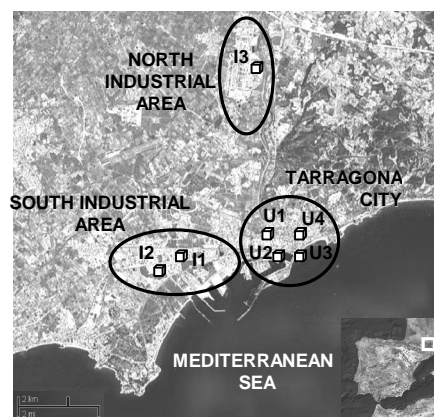


Figure 1. Map showing the location of sampling points in Tarragona city and at both the South and the North industrial areas.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Method development

The method optimisation was based on the one described by the authors in a previous paper [16], where only 54 VOCs were determined. Thermal desorption parameters

of temperature, time and flow in both tube and trap desorption steps were optimised, in order to get the best efficiency of desorption. Moreover, the multi-sorbent bed was selected for the quality of its blank analysis and its capacity to retain interesting compounds. Blank analysis were evaluated, founding peaks of benzene, *m,p*-xylene, toluene, naphthalene and styrene at levels between 0.27 and 1.52 ng, which were taken into account in the method's validation. Sample volume was also optimised by checking the good retention of analytes and no losses by leaking from the sorbent bed during sampling. All final conditions of the analytical method are shown in Table 2.

Standard solutions for external calibration ranged between 0.02 and 200 ng, and calibration curves showed good linearity, with determination coefficients (r^2) higher than 0.999 for all the analytes. Instrumental detection limit (LOD) for each compound was determined, and, subsequently, the method detection limits (MDL) determined for the sampling volume of 1200 ml ranged between 0.01 and 1.4 ng m⁻³. Good instrumental repeatability was observed for all of compounds, with relative standard deviations (%RSD) between 0.1 and 4.0% ($n=3$).

Recoveries were also determined, taking into account the loss of analytes during sampling. All recovery values were higher than 95%, with the exception of methylene chloride and 1-pentene, which had recovery values of 74.9% and 86.0%, respectively. Moreover, the lowest calibration level for each compound was taken as the instrumental quantification limit (LOQ) of that

compound. Method quantification limits for the sampling volume of 1200 ml showed values between 0.03 and 1.67 ng m⁻³.

3.2 Analysis of samples

In a preliminary qualitative analysis of the samples, it was seen that some compounds appear in most samples from all sampling sites. Of the 66 VOCs studied, 42 were detected and quantified in urban and industrial areas. Table 1 shows the minimum and maximum levels observed in each of the four urban sites and three industrial sites sampled, and the compounds that appear in more than 50% of the samples are in bold. Furthermore, in a comparison between urban and industrial samples, it can be seen that, in general, these compounds appear in a similar percentage of samples at both types of site. For example, among the most frequent compounds, 1-pentene appears in 88% of urban samples, and in 83% of industrial samples. The following compounds are also in this range of frequency: *i*-pentane, *n*-pentane, 2-trans-pentene, isoprene, *n*-hexane, *n*-heptane, toluene, *n*-octane, ethylbenzene, *o*-xylene, 1,3,5-trimethylbenzene and 1,2,4-trimethylbenzene, all of them appearing in more than 84% of both kinds of samples. While isoprene (2-methyl-1,3-butadiene) is predominately emitted from natural sources, the remaining compounds are related to combustion processes and motor vehicle exhaust [1, 17]. Other compounds appear at a lower but also similar percentage in both urban and industrial samples, for example, methylene chloride (65% and 72%, respectively), benzene (69% and 56%) or styrene (60% and 56%). Finally, greater difference is found in *m,p*-xylene (81% and

56%) and isopropylbenzene (48% and 19%). Moreover, all the compounds mentioned appear in a wide range of concentrations, depending on the particular compound and the sampling site, and this is discussed at greater length in the following paragraphs. On the other hand, 15 compounds were not detected in any sample, and 26 compounds (such as *i*-hexene or 1,1-dichloroethane among others) appeared in only 10% or fewer of the samples, and at very low levels (for example, $2.0 \mu\text{g m}^{-3}$ as a maximum measure for 1,1,2-trichloroethane). This preliminary observation shows that the qualitative composition of all samples is rather similar, although they have a different quantitative composition, as is explained next.

The most abundant compounds in urban sites were *i*-pentane, with concentrations between 15.2 and $202.1 \mu\text{g m}^{-3}$, followed by toluene, with concentrations between 1.6 and $150.6 \mu\text{g m}^{-3}$, as can be seen in Table 1. Toluene was found in a previous campaign with concentrations between 6.4 and $134.7 \mu\text{g m}^{-3}$, at the same urban sampling points [16]. *n*-Pentane had a maximum level of $45.8 \mu\text{g m}^{-3}$, followed by xylenes, with maximums of $42.3 \mu\text{g m}^{-3}$ for *m,p*-xylene and $31.7 \mu\text{g m}^{-3}$ for *o*-xylene. *m,p*-Xylene and *o*-xylene had been found previously at maximum levels of 63.9 and $23.1 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Ethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, benzene and *n*-heptane were the following most abundant compounds, with maximum values between 25.6 and $15.0 \mu\text{g m}^{-3}$. All the highest levels were found in site U3, followed by site U2, and site U1, while site U4, showed the lowest levels, as is logical due to it is a traffic restricted area.

In industrial sites, *i*-pentane was the most abundant compound in all sampled sites (see table 1). Gariazzo et al. [14] also found high levels of this compound (between 13.1 and $1335 \mu\text{g m}^{-3}$) in a monitorization around an oil refinery, on the outskirts of Rome. Regarding to other compounds, in present paper, more differences were observed, depending on the sampling site. For example, while *n*-pentane was the second most abundant compound in site I3, with a maximum concentration of $65.5 \mu\text{g m}^{-3}$, in site I1 and site I2, this compound was detected at concentrations between 0.2 and $7.7 \mu\text{g m}^{-3}$. Xylenes also had different results depending on the site. While *m,p*-xylene was the second most abundant compound in site I1, with a maximum value of $60.2 \mu\text{g m}^{-3}$, it appeared at levels lower than $7 \mu\text{g m}^{-3}$ in the other sites. Furthermore, *o*-xylene had similar maximums in site I2 and I3 (40.0 and $47.2 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively), and a maximum of $21.9 \mu\text{g m}^{-3}$ in site I1. Ethylbenzene, benzene and toluene were generally prominent VOCs at all the industrial sites, with levels between 7.7 and $42.2 \mu\text{g m}^{-3}$, 12.2 and $39.4 \mu\text{g m}^{-3}$, and 1.5 and $36.0 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. The differences among these values show the influence of the surrounding chemical industries on the atmospheric VOC levels. Chloroform also appeared at site I2 at an average of $1.7 \mu\text{g m}^{-3}$, possibly because site I2 is near the centre of production of this compound. However, an unusually high measure of $60.2 \mu\text{g m}^{-3}$ was detected at site I1 in the August sample. This value was, however, a punctual high concentration, and the remaining samples from this site had an average of $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$, for this compound.

Other evidence of the influence of nearby industry was observed for some compounds in industrial samples. For example, styrene, which is produced in a factory sited in the North Complex, has been found in site I3, sited at the same industrial area, at an average concentration of $7.2 \mu\text{g m}^{-3}$, and a maximum value of $23.1 \mu\text{g m}^{-3}$, whereas in sites I1 and I2 it did not exceed 1.4 and $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Furthermore, ethylbenzene and benzene are produced also in the North Complex. The average concentration of ethylbenzene at site I3 was $12.9 \mu\text{g m}^{-3}$. This was higher than the 2.4 and $1.4 \mu\text{g m}^{-3}$ averages found at sites I1 and I2, respectively. Moreover, a high value of $65.5 \mu\text{g m}^{-3}$ was measured in site I3, which is discussed later. In the case of benzene, the average concentrations at sites I1, I2 and I3 were similar, with values of 5.6, 6.3 and $7.6 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. However, benzene was quantified in 80% of samples from site I3, while it was quantified in fewer than 50% of samples in sites I1 and I2, showing a higher variability, possibly due to the variable influence of traffic.

Compounds were further classified according to their chemical structure and composition into the following groups: aromatic compounds, alkanes, alkenes and halogenated compounds. In order to compare the relative abundance of each group of compounds with total VOCs measured, Figure 2 shows the average of concentrations throughout the year for each group of compounds at each site. As can be seen, the pattern for urban sites is similar, with both aromatic VOCs and alkenes predominating. In sites U1, U2 and U3, which are more affected by traffic emissions, aromatic compounds represent between the

54% and 60% of total VOCs, followed by alkenes, which represent between 45% and 55%. On the other hand, quantities of alkenes and halogenated compounds are low, from 2% to 11%. Broco et al. [42] found in Rome (Italy) alkenes and aromatic compounds were also predominant in the composition of urban air, at 38.6% and 33.7% respectively. Moreover, deviation among the concentrations of total VOCs, aromatic compounds, alkanes, alkenes and halogenated compounds is very low at urban sites. These observations are in accordance with the fact that traffic in cities is the main source of volatile organic compounds. However, different patterns can be observed at each of the industrial sites. For example, it can be seen that in site I1, halogenated compounds are present at similar relative abundance (31% to aromatic compounds and alkanes (35% and 38%, respectively), and, in sites I2 and I3, the highest contribution to the total VOCs is from alkenes (65% and 77%, respectively), whereas aromatic compounds represent 30% and 40% respectively of total VOCs. Moreover, the higher deviation among levels in each group of compounds shows the higher variability of sources at industrial sites.

In order to find a seasonal behaviour in VOC concentrations, Figure 3 shows the levels of total VOCs, BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene, as the sum of *m,p* and *o*-xylene), and hydrocarbons (as the sum of alkanes and alkenes), along with the temperature at site U1 throughout the year. A certain correlation with the temperature can be seen, with higher levels in December and January, the months when the lowest temperatures were registered, and lower

levels in August and September. This agrees with the fact of that, in spring and summer seasons, the photochemical reactivity of VOCs in the atmosphere is prompted to be increased by higher solar radiation, and the atmospheric instability conditions, typical during summer days, favour the dispersion of contaminants. Moreover, the less heat consuming, and the less affluence of traffic and industrial activity due to the holiday period, would help to lower emissions of these compounds, especially aromatic compounds, which are mainly emitted through combustion processes. On the other hand, during autumn and winter, meteorological conditions, such as surface thermal inversion in atmospheric stability conditions, more frequent during winter nights and in coastal cities surrounded by mountain ranges, like Tarragona region, can hinder the dispersion of contaminants. This, along with less solar radiation and therefore less photochemical reactivity, and greater heat and fuel consumption in the coldest seasons, would increase VOC levels in the atmosphere. Despite these observations, we did not detect a clear correlation between temperature and VOC levels in the remaining months of the year, possibly because this parameter can influence VOC concentrations differently. Higher temperatures would increase solvents and fuel evaporation, and lower temperatures would decrease it, which would contradict the previously explained findings. A similar pattern has been found at sites U2 and U3, but not at site U4, where the habitually low levels of VOCs were greatly affected, in some samples, by sporadic and occasional traffic emissions, with the result that we did not observe a progression throughout the

year. At industrial sites, no clear behaviour has been observed in VOC levels throughout the year. This may be because there are different factors which have opposite effects on VOC levels, such as the punctual industrial emissions that can be detected during a particular period of time.

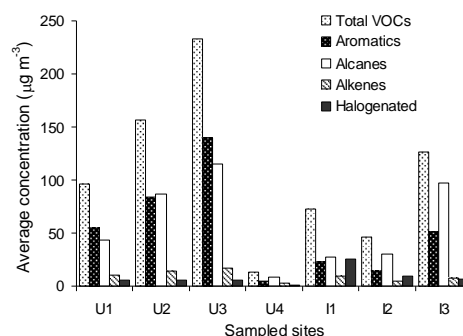


Figure 2. Average concentrations found throughout the year for total VOCs and different groups of target compounds at each sampling site.

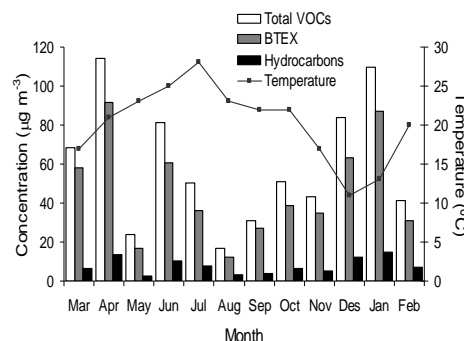


Figure 3. Concentration of total VOCs, BTEX and hydrocarbons, and temperature, found during the sampling campaign at site U1.

Figure 4 shows the percentage of TEX (toluene, ethylbenzene and xylene) in the total VOC levels at urban and industrial sites throughout the year. TEX are compounds also related to the use of solvents. In urban

sites, with the direct influence of traffic, the percentage of TEX is quite similar in all samples throughout the year, with values between 58.9% and 88.3%, whereas in industrial sites, a greater range in the results is observed (values between 6% and 79%).

This shows that different sources of different compounds coexist, with no stable emissions throughout the period, which in turn means that the composition of the atmosphere changes to a higher degree in industrial areas than in urban areas.

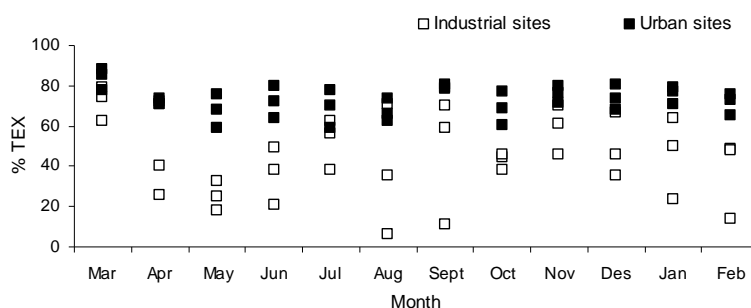


Figure 4. Percentage of TEX in total VOCs at urban and industrial sites.

Correlation coefficients between main aromatic compounds were determined, and they are showed in Table 3, for industrial and urban sites. As can be seen, there is a high correlation among toluene, ethylbenzene and xylene (TEX), with determination coefficients (r^2) higher than 0.9, and also between TEX and 1,3,5-trimethylbenzene, and between 1,3,5 and 1,2,4-trimethylbenzene. Toluene and benzene have a minor correlation, indicating a different source for levels of benzene, possibly emissions from nearby industry or gasoline evaporations, although toluene has been identified as a main compound in fuel evaporations [18]. This poor correlation between urban levels of toluene and benzene was observed in a previous monitoring campaign, with a r^2 of 0.405 [16]. Correlation between both compounds can be also affected by their different

photochemical reactivity, which is discussed in following paragraphs. In industrial samples, the correlation among TEX is, at a first sight, poorer than in urban samples.

However, Figure 5a shows the correlation between ethylbenzene and xylene levels for all of samples, and it can be seen that the most of the samples were well correlated ($r^2=0.99$), while four samples, all from site I3, showed a different tendency. The same representation for ethylbenzene and toluene in Figure 5b showed similar results. Finally, Figure 5c shows the same representation for ethylbenzene and styrene, and, even though in this case the correlation in most samples is low ($r^2=0.62$), the different tendency of the four samples mentioned above is also observed. These four discrepant values were found in the samples corresponding to July, November, December and January.

Consequently, it can be concluded that punctual emissions of styrene, ethylbenzene, xylenes and toluene are produced from the same productive process detected

at site I3. This agrees with the fact that site I3 is near to the production centre of toluene, ethylbenzene and styrene.

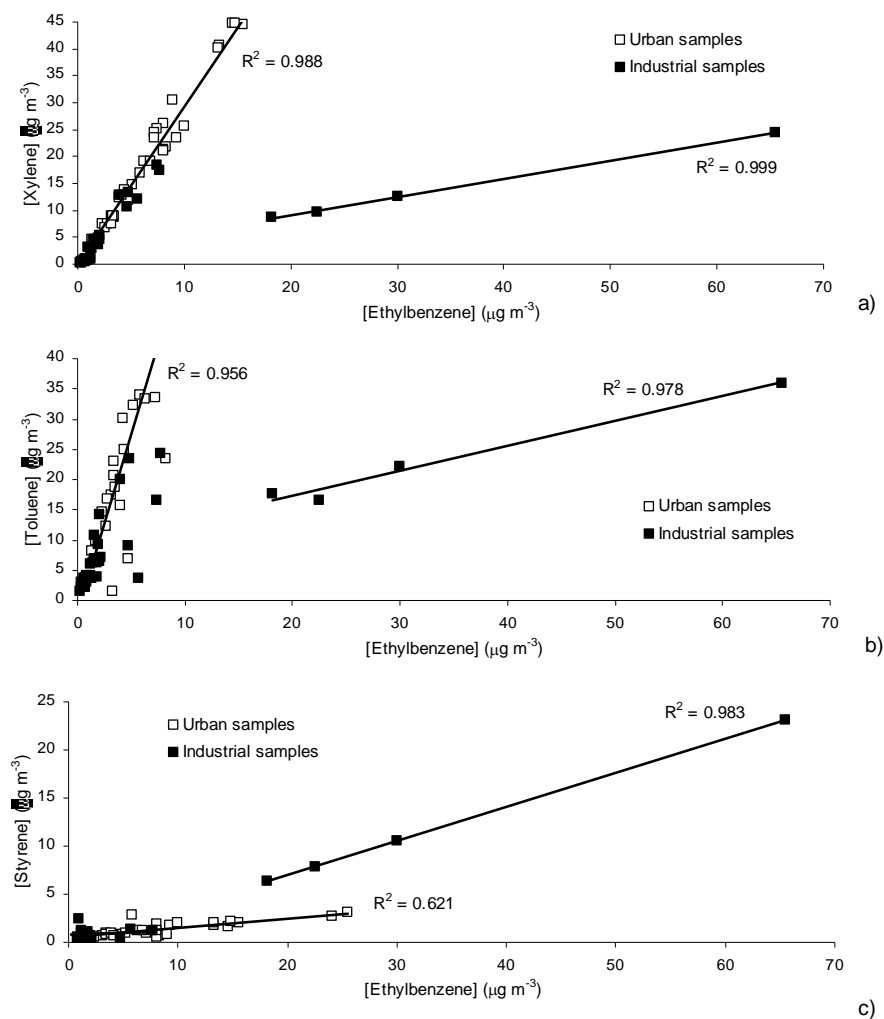


Figure 5. Correlation between urban and industrial levels of a) ethylbenzene and xylene, b) ethylbenzene and toluene, and c) ethylbenzene and styrene. The four points with a different tendency were detected at four samples from I3. Determination coefficients are given for these four samples and for urban samples.

Table 3. Correlation between main aromatic compounds.

	B	T	E	<i>m,p</i> -X	<i>o</i> -X	1,3,5-TMB	1,2,4-TMB	S
B		0.86	0.85	0.86	0.88	0.85	0.82	0.58
T	0.43		0.96	0.94	0.95	0.90	0.85	0.65
E	0.20	0.61		0.99	0.98	0.89	0.85	0.62
<i>m,p</i> -X	0.24	0.65	0.56		0.99	0.90	0.87	0.56
<i>o</i> -X	0.22	0.79	0.38	0.87		0.93	0.92	0.58
1,3,5-TMB	0.39	0.72	0.62	0.50	0.57		0.95	0.59
1,2,4-TMB	0.31	0.78	0.59	0.50	0.65	0.87		0.54
S	0.15	0.56	0.98	0.62	0.37	0.55	0.57	

Values in black correspond to urban samples, and values in grey correspond to industrial samples.
 B = benzene, T=toluene, E=ethylbenzene, X=xylene, TMB=trimethylbenzene, S=styrene.

Apart from that observation, it can be seen that xylene and ethylbenzene showed good correlation in all urban and industrial samples, so it can be concluded that the sources of these compounds are the same. Regarding toluene, this compound correlates poorly with ethylbenzene and xylene in industrial samples, as can be seen in Table 3, which shows additional sources in industrial areas, possibly due to fuel and solvent evaporations and thermal processes in surrounding factories.

Ratios between toluene and benzene (T/B) and between xylene and ethylbenzene (X/E) are indicators of photochemical activity in the atmosphere, due to the higher reactivity of toluene and xylene compared with benzene and ethylbenzene, respectively. Then, an increase in T/B and X/E ratios would mean an increase in photochemical reactivity [17, 18]. Therefore, there could be seasonal variation in ratios T/B and X/E, due to changes in solar radiation and photochemical reactivity. However, no clear

tendencies have been observed in these values throughout the year, probably due to the continuous incoming of VOCs to the atmosphere, the dispersion of contaminants and the contribution of different sources. Therefore, it could be concluded that photochemical reactivity does not significantly influence these compound levels. Figure 6 shows the average T/B and X/E ratios and their variability, expressed as the %RSD, for each sampling site. T/B ratios for site U4 could not be calculated, because benzene was not detected in most of the samples. As can be seen, in traffic influenced areas (site U1, U2 and U3), X/E ratio is very similar and has very poor variability, showing that the xylene and ethylbenzene levels are influenced more by traffic emissions than by photochemical reactivity. If this is applied to toluene and benzene, the higher variability observed along the year and among samples in T/B ratios (between 2.6 and 10.2) could be due mainly to the contribution of different sources. For example, higher T/B ratios can

be explained by toluene evaporation emissions, which are higher for this compound than for other aromatic compounds [18]. In a previous monitoring campaign, T/B ratios in urban sites throughout the day were between 1.0 and 26.7 [16], a higher range than that found throughout the year in the present paper. This indicates that the daily variation due to traffic has a greater effect on the observed levels of benzene and toluene than seasonal variation. In industrial sites, as expected, ratios are different for each site, due to each of them being surrounded by different VOCs sources.

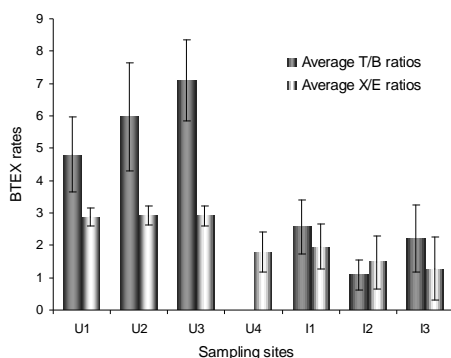


Figure 6. Ratios between toluene and benzene (T/B) and between xylene and ethylbenzene (X/E) in the sampling sites.

CONCLUSIONS

In this paper, an analytical method by TD-GC/MS, has been developed to determine 66 VOCs, some of them classified as ozone precursors. The method showed good recoveries for all compounds, and also showed good method detection and quantification limits.

Regarding the sampling campaign, the most abundant compound in all samples was *i*-pentane and, in all urban samples, this was followed by toluene, *n*-pentane and xylenes. Some evidence that the urban atmosphere is mainly influenced by traffic has been observed, and, moreover, a certain seasonal variability was observed in the VOCs levels in most urban sampling sites.

Industrial air samples were influenced by surrounding industry. Some of the most abundant compounds were *i*-pentane, xylenes, ethylbenzene, benzene and toluene. Punctual and simultaneous emissions of ethylbenzene, xylenes, styrene and toluene have been detected in the industrial site near the centre where these compounds are produced.

Acknowledgements

M. R. Ras would like to thank the Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca, of the Generalitat de Catalunya, for her pre-doctoral grant (2005 FI 00018).

References

- [1] M. Ulman and Z. Chilmonczyk, *Chem. Anal. Warsaw*, 52 (2007) 173.
- [2] L. T. Molina, C. E. Kolb, B. de Foy, B. K. Lamb, W. H. Brune, J. L. Jimenez, R. Ramos-Villegas, J. Sarmiento, V. H. Paramo-Figueroa, B. Cardenas, V. Gutierrez-Avedoy and M. J. Molina, *Atmos. Chem. Phys.*, 7 (2007) 2447.
- [3] J. Dewulf and H. Van Langenhove, *J. Chromatogr. A*, 843 (1999) 163.

- [4] C. J. Weschler and H. C. Shields, *Atmos. Environ.*, 31 (1997) 3487.
- [5] K. Rumchev, J. Spickett, M. Bulsara, M. Phillips and S. Stick, *Thorax*, 59 (2004) 746.
- [6] O. Baroja, E. Rodríguez, Z. Gomez de Balugera, A. Goicolea, N. Unceta, C. Sampedro, A. Alonso and R. J. Barrio, *J. Environ. Sci. Heal.*, A40 (2005) 343.
- [7] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995. *Toxicology Information Sheets*, <http://www.atsdr.cdc.gov/> (accessed on December 14, 2007).
- [8] A. Srivastava, A. E. Joseph, S. Patil, A. More, R. C. Dixit and M. Prakash, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 59.
- [9] P. S. Rao, M. F. Ansari, A. G. Gavane, V. I. Pandit, P. Nema and S. Devotta, *Environ. Monit. Assess.*, 128 (2007) 323.
- [10] E. Cetin, M. Odabasi and R. Seyfioglu, *Sci. Total Environ.*, 312 (2003) 103.
- [11] P. D. Kalabokas, J. Hatzianestis, J. G. Bartzis and P. Papagiannakopoulos, *Atmos. Environ.*, 35 (2001) 2545.
- [12] T. Lin, U. Sree, S. Tseng, K. H. Chiu, C. Wu and J. Lo, *Atmos. Environ.*, 38 (2004) 4111.
- [13] L. Zhao, X. Wang, Q. He, H. Wang, G. Sheng, L. Y. Chan, J. Fu and D. R. Blake, *Atmos. Environ.*, 38 (2004) 6177.
- [14] C. Gariazzo, A. Pelliccioni, P. Di Filippo, F. Sallusti and A. Cecinato, *Water Air Soil Poll.*, 167 (2005) 17.
- [15] C. Hung-Lung, T. Jiun-Horng, C. Shih-Yu, L. Kuo-Hsiung and M. Sen-Yi, *Atmos. Environ.*, 41 (2007) 1848.
- [16] M. R. Ras-Mallorquí, R. M. Marcé-Recasens and F. Borrull-Ballarín, *Talanta*, 72 (2007) 941.
- [17] M. Navazo, N. Durana, L. Alonso, J. A. García, J. L. Ilardia, M. C. Gómez and G. Gangoiti, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 83 (2003) 199.
- [18] V. Fernández, P. López, S. Muniategui, D. Prada, E. Fernández and X. Tomàs, *Sci. Total Environ.*, 334-335 (2004) 167.
- [19] A. Papadopoulos, C. Vassilakos, J. Hatzianestis, T. Maggos and J. G. Bartzis, *Fresen. Environ. Bull.*, 14 (2005) 498.
- [20] V. Fernández, P. López, S. Muniategui and D. Prada, *Fresen. Environ. Bull.*, 14 (2005) 368.
- [21] M. T. Bomboí, A. Pérez, B. Rodriguez, D. Galán, A. Díaz and R. Fernández, *Fresen. Environ. Bull.*, 11 (2002) 437.
- [22] E. M. Martins, G. Arbilla, G. F. Bauerfeldt and M. de Paula, *Chemosphere*, 67 (2007) 2096.
- [23] L. A. Smith, T. H. Stock, K. C. Chung, S. Mukerjee, X. J. L. Liao, C. Stallings and M. Afshar, *Environ. Monit. Assess.*, 128 (2007) 369.
- [24] H. Guo, K. L. So, I. J. Simpson, B. Barletta, S. Meinardi and D. R. Blake, *Atmos. Environ.*, 41 (2007) 1456.
- [25] M. E. Sather and K. Cavender, *J. Environ. Monitor.*, 9 (2007) 143.
- [26] F. Geng, C. Zhao, X. Tang, G. Lu and X. Tie, *Atmos. Environ.*, 41 (2007) 989.
- [27] X. Han and L. P. Naeher, *Environ. Int.*, 32 (2006) 106.
- [28] *Directive 2000/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air*. Official Journal of the European Communities L313, 13th December 2000.

- [29] Directive 2002/3/CE of the European Parliament and of the Council of 12 February 2002 relating to ozone in ambient air. Official Journal of the European Communities L67, 9th March 2002.
- [30] M. Harper, *J. Chromatogr. A*, 885 (2000) 129.
- [31] V. Camel and M. Caude, *J. Chromatogr. A*, 710 (1995) 3.
- [32] H. Tanimoto, N. Aoki, S. Inomata, J. Hirokawa and Y. Sadanaga, *Int. J. Mass Spectrom.*, 263 (2007) 1.
- [33] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte and H. Van Langenhove, *J. Chromatogr. A*, 1153 (2007) 130.
- [34] A. Kumar and I. Viden, *Environ. Monit. Assess.*, 131 (2007) 301.
- [35] M. Partyka, B. Zabiegała, J. Namiesnik and A. Przyjazny, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 37 (2007) 51.
- [36] J. Volden, Y. Thomassen, T. Greibrokk, S. Thorud and P. Molander, *Anal. Chim. Acta*, 530 (2005) 263.
- [37] Ö. O. Kuntasal, D. Karman, D. Wang, S. G. Tuncel and G. Tuncel, *J. Chromatogr. A*, 1099 (2005) 43.
- [38] P. Fastyn, W. Kornacki, T. Gierczak, J. Gawłowski and J. Niedzielski, *J. Chromatogr. A*, 1078 (2005) 7.
- [39] F. Palluau, P. Mirabel and M. Millet, *Environ. Chem. Lett.*, 5 (2007) 51.
- [40] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Compendium Method TO-17: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using active sampling onto sorbent tubes*. EPA/625/R-96/010b.
- [41] AEQT, Chemical Companies Association of Tarragona, 2003. *Products database*, <http://www.aeqt.com> (accessed on Desember 20, 2007).
- [42] D. Brocco, R. Fratarcangeli, L. Lepore, M. Petricca and I. Ventrone, *Atmos. Environ.*, 31 (1997) 557.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

II.1.3 *CHARACTERIZATION OF OZONE PRECURSOR
VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN URBAN
ATMOSPHERES AND AROUND PETROCHEMICAL
INDUSTRY FROM TARRAGONA REGION*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

**CHARACTERIZATION OF OZONE PRECURSOR VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN
URBAN ATMOSPHERES AND AROUND PETROCHEMICAL INDUSTRY FROM
TARRAGONA REGION**

Maria Rosa Ras, Rosa Maria Marcé, Francesc Borrull

*Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona,
Catalonia, Spain*

Abstract

This paper reports the results of an assessment of volatile organic compound (VOCs) levels in ambient air in samples collected at urban and industrial sites in the southern Catalonia, where one of the most important petrochemical complexes in southern Europe is located. This study includes data from a total of 192 samples collected in 2007, from May to October, at six air pollution measurement stations located within the area of influence of different chemical and petrochemical industrial plants. The ambient air concentrations of a group of 65 VOCs, some of them ozone precursors, were determined by active sampling into sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. At the same time, several meteorological parameters were also recorded, and levels of SO₂, NO, NO₂, O₃ and H₂S, measured by the automatic stations, have been included in the study as well. Ambient air profiles of the different areas were studied, and ozone formation dependent on VOCs and NO₂ levels were also analysed, taking into account the photochemical ozone creation potential (POCP) for different groups of VOCs.

Keywords: Industrial areas, ozone precursors, petrochemical industry, volatile organic compounds, urban areas.

1. INTRODUCTION

The presence of photochemical smog in urban and industrial areas around the world has increased significantly in recent years. Photochemical smog is originated from the photochemical reaction of NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) and volatile organic compounds (VOCs) in the presence of sunlight, and it is chemically characterized by a high level of oxidant compounds, mainly O_3 . In urban areas, where NO_x and hydrocarbon emissions from traffic are high, O_3 tends to accumulate rapidly and its concentration is an important parameter affecting the oxidizing capacity of the troposphere, which affects human health causing symptoms such as irritated eyes, cough, headache, chest pains and, at high concentrations, lung inflammation. O_3 is also toxic to plants, leading to a decrease in vegetation, and it is associated with corrosion of urban structures. Moreover, due to atmospheric transport it can be swept away by prevailing winds, taking higher ozone concentrations to places far from the sources of emission of these ozone precursors. European legislation [1] regulate the standard levels of tropospheric ozone, and also recommends measuring a list of VOC ozone precursors in order to analyse the trends of these compounds, check the efficiency of emission reduction strategies, and help to attribute emission sources.

VOCs may also represent a potential threat to human health. Although short-term exposure at particular concentrations of some VOCs present in air is not considered acutely harmful to human health, long-term exposure may result in mutagenic and carcinogenic effects. Exposure to VOCs can

cause acute and chronic effects such as respiratory damage and can therefore increase, for example, the risk of asthma. They can also affect the nervous, immune and reproductive systems. Classic neurological symptoms associated with VOCs are feelings of fatigue, headaches, dizziness, nausea, lethargy and depression [2-6]. Moreover, benzene and tetrachloroethene have been identified as powerful carcinogenic agents by the World Health Organization (WHO) [7]. Today, European air quality standards regulate the maximum level of benzene, which was set at $10 \mu\text{g m}^{-3}$ as of January 2005, but this limit is being progressively reduced by $1 \mu\text{g m}^{-3}$ a year, to $5 \mu\text{g m}^{-3}$ by January 2010 [8].

One of the main sources of ozone precursors are industrial processes such as those of the chemical and petrochemical industries. These industries are associated with the emission of sulphur compounds, nitrogen oxides, particulate matter and volatile organic compounds (VOCs), mainly hydrocarbons, originated from production processes, storage tanks, transport pipelines and waste areas [2, 9-11]. Furthermore, the main source of ozone precursors in urban areas is road traffic and other combustion processes, and fuel evaporation [12].

To properly understand the role of these compounds in the urban photo-oxidation mechanism and the health hazards associated with them, detailed knowledge of their presence in ambient air is required [13]. However, the kinetics of ozone chemistry and its precursors (NO_x and hydrocarbons) represent a significant field of uncertainty in atmospheric chemistry, which affects the

design of control strategies to reduce tropospheric O₃ production [14]. For example, it is known that under some conditions, O₃ levels increase with NO_x, and are insensitive to VOCs, while in other conditions, O₃ formation increases with VOCs, and is unchanged or decreases with NO_x [15]. Simulation photochemical models have been used to better understand the contribution of emission sources to ozone production [15-19]. For this purpose it is essential to have an accurate emission inventory that can be introduced into a photochemical model [16]. Moreover, it has been shown that individual VOCs contribute to ozone differently, thus various methods are used to rank VOCs according their ozone producing capacity, such as the photochemical ozone creation potential (POCP), which is defined as the change in the amount of ozone formed due to a change in emission of that particular compound [20].

To reach an accurate characterization of ozone precursors, adequate analytical methods are required to allow individual VOCs to be identified and quantified [13]. In recent years, adsorption in solid sorbents, subsequent thermal desorption (TD) with cryogenic enrichment and analysis by gas chromatography-mass spectrometry have become very useful in determining VOCs in air samples [21-24].

The Tarragona region is a highly industrialised area in southern Catalonia (Spain), where one of the largest petrochemical centres in the southern Europe is located. The area is home to chemical factories, an oil refinery and a large industrial port. In recent

years, there have been frequent occurrences of odour nuisance in the region, mainly in the inhabited areas surrounding the industrial complexes, causing the population to become increasingly concerned about the toxic effects of these emissions on human health and the environment. In addition, some episodes of air pollution in this area have resulted in high levels of ozone, especially in summertime, when low atmospheric pressure and high temperatures promote the formation of O₃ from its precursors. Levels of VOCs in ambient air have been studied before in this region through a daily and annual monitoring campaign in urban and industrial areas [25]. Moreover, Jiménez et al. [18] and Jiménez and Baldasano [15] used a multiscale-nested air quality model to represent the chemistry and transport of tropospheric O₃ and its precursors NO_x and VOCs, with respect to different hypothetical scenarios of emission controls, and to quantify the influence of different emission sources in the area.

In the present study, we present an exhaustive monitoring campaign of six sampling sites in the Tarragona region. The ambient air profiles of different areas are studied by determining a group of 65 VOCs, 20 of them recognized ozone precursors whose determination is recommended by the legislation on ozone in ambient air [1]. VOCs were determined by active sampling into sorbent tubes and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. A total of 192 samples were collected between May and October of 2007, at six air pollution measurement stations located within different urban and industrial areas. At the same time, various meteorological parameters

were also recorded, and levels of SO₂, NO, NO₂, O₃ and H₂S, measured by automatic stations, were included in the study as well. VOCs were classified according their POCP and ozone formation dependence on VOC and NO_x levels and meteorological parameters were statistically analysed.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Area of study

The Tarragona region is a coastal area in southern Catalonia (Spain) where, because of its location and the advantages of its geographical characteristics, there has been extensive development in the chemical and petrochemical industries, which began in the 1960s. Since that time, new industrial factories have moved in to create various industrial areas spread throughout the region. Of these different industrial areas, those referred to as the North and South Complexes are the most significant and extensive and together account for most of the chemical and petrochemical plants in the region. The South Complex occupies an area of 717 ha and consists mainly of production centres. Some of the products manufactured at this complex are butane, propane, solvents, asphalt, naphtha and crude distillate. The North Complex occupies an area of 470 ha and, among other chemical factories, has an oil refinery. Some of the products manufactured at this complex are vinyl acetate, benzene, chloroform, methylene chloride, polyvinyl chloride, fuels, propane and kerosene. The production of both the North and South Complexes is about 18000 Kt per year [26].

The climate of the Tarragona region is typically Mediterranean with mild temperatures averaging about 17°C and little change between summer and winter. Winds are typically north-west from October to May, and south-east from May to September. The Tarragona region is a coastal area surrounded by mountain ranges, where surface thermal inversion in atmospheric stability conditions are frequent, mainly during winter and autumn, hindering the dispersion of contaminants. Thus, odour nuisances due to industrial emissions have become commonplace in some inhabited areas, representing, of the inhabitants of these areas, a risk to their health. A map of Tarragona region indicating the location of the six sampling sites and the North and South complexes is shown in Figure 1.

2.1.1 Sampling sites

Sampling sites were located at six governmental automatic measurement stations at different areas in the Tarragona region. Samples were taken in these locations in order to compare the levels of determined VOCs with the parameters determined by the automatic stations (NO₂ and O₃, among others). The selected automatic stations were located at Alcover (A), Bonavista (B), Constantí (C), Park of Tarragona City (T), Perafort (P) and Vila-seca (V), whose locations are shown in Figure 1.

The city of Tarragona has about 130,000 inhabitants and a mobile park of about 82,000 vehicles. A short distance southwest of the urban area there is an extensive industrial port with a large volume of traffic consisting mainly of transporters of fuel and

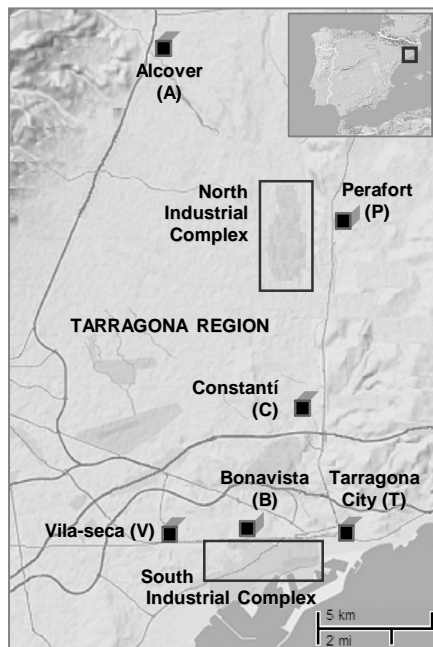


Figure 1. Map of Tarragona region showing the location of six sampling points and North and South Complexes.

other petrochemical products. Moreover, the South Complex is sited at less than 2 Km from the city. The automatic station is located in a park which is separated from the nerve centre of the city near the two main access routes and surrounded by buildings. Bonavista and Vila-seca are both towns sited next the South Complex, and, while Bonavista is located less than 2 km from this complex and less than 1 Km from a road with a high volume of traffic, the Vila-seca urban area borders the west end of the South Complex, and is therefore close to industries that manufacture, among other products, vinyl chloride and acetate, polypropylene, asphalt, fuel and gasoline.

Constantí and Perafort are both sited at less than 3 Km south and east, respectively, of the North Complex. Constantí is, moreover, next to an industrial area with a urban waste incinerator plant, and this town is especially characterized by the regular presence of intense industrial odour nuisances, seriously affecting the population, especially under the atmospheric conditions that prevent the dispersion of contaminants.

Alcover is a town next to and practically surrounded by the mountain ranges that border the Tarragona region and about 10 km northwest of the North Complex. There are several industries within its municipal district such as a naphthalene and aromatic hydrocarbon mixture manufacturing plant, a paper mill, an industrial oil treatment plant, and a paint and varnish manufacturing plant, among others.

2.2 Analytical methodology

2.2.1 Chemicals and reagents

The standard compounds used were: Volatile Organic Calibration Mix containing 54 VOCs at 2000 mg l⁻¹ in methanol, which was purchased from Supelco, (Bellefonte, USA), and *i*-pentane, 1-pentene, *n*-pentane, 2-pentene (*cis/trans* mixture), isoprene, *i*-hexene, *n*-hexane, *i*-octane, *n*-heptane, *n*-octane and 1,2,3-trimethylbenzene, which were supplied by Aldrich (St. Louis, U.S.A.). Standard levels were prepared by dilution in methanol for gas chromatography (Merck KGaA, Darmstadt, Germany). Nitrogen gas of 99.999% purity was used to activate the sorbent tubes, and 99.999% pure helium gas was used as the carrier gas for the

chromatographic analysis (Carbuross Metálicos, Barcelona, Spain).

2.2.2 Sorbent tubes

Samples were taken by active sampling of air through stainless steel tubes (89 mm x 6.4 mm o.d.) containing a multisorbent bed of Tenax TA/Carbograph 1 (Markes International Limited, Llantrisant, U.K.), which retained the compounds being studied.

Sorbent tubes were activated before each use with a flow of nitrogen gas of 100 ml min⁻¹, at temperatures of 100, 200, 300 and 325°C, for 15 min each. The clean tubes were capped with ¼ inch brass long-term storage caps with ¼ inch combined PTFE ferrules, stored in hermetically sealed glass jars in order to prevent any ambient contamination of the sorbents, and used for new analyses within one week.

2.2.3 Instrumental analysis

VOCs were desorbed from sorbent tubes using a UNITY thermal desorber coupled to an ULTRA automatic sampler (both from Markes International Limited, Llantrisant, U.K.). The sorbent tube was heated to 275°C for 10 minutes, a flow of 99.999% pure helium gas was applied at 30 ml min⁻¹ with no split and VOCs were focused into a cold trap, packed with Tenax TA and Carbograph 1, and kept at -10 °C with a Peltier cooler. The trap was then heated to 300 °C with the steepest temperature ramp possible for 5 minutes, applying a split flow of 5 ml min⁻¹, and VOCs were injected to the chromatographic column. More details about

the thermal desorption system are given in a previous work [25].

A 6890N gas chromatograph and a 5973 *inert* mass spectrometer (Agilent Technologies, Palo Alto, U.S.A.), were used to separate and analyse the VOCs, using a TRACSIL Meta.X5 capillary column (60 m, 0.32 mm, 1.0 µm) (TEKNOKROMA, Barcelona, Spain) and 99.999% pure helium gas as the carrier at a flow rate of 1.5 ml min⁻¹. The oven temperature of GC was initially maintained at 40 °C for 5 minutes, raised to 140 °C at a rate of 6 °C min⁻¹ and then raised to 220 °C at a rate of 15 °C min⁻¹ and maintained for 3 minutes. The mass spectrometer acquired data in scan mode with an m/z interval from 35 to 280. The compounds were quantified using a target ion and identified using qualifier ions and retention times, which are shown Table 1.

The chromatographic method was calibrated weekly by analysing 1 µl of the standard solutions containing the 65 target compounds, at concentrations ranging from 0.02 to 300 mg l⁻¹. This volume of standard solution was loaded into the sorbent tubes with a gas syringe, while a flow of 100 ml min⁻¹ of helium through the tube carried the compounds to the sorbent, where they were retained. The sorbent tube was subsequently analysed as described above.

The calibration curves showed good linearity, with determination coefficients (*r*²) higher than 0.999 for all the compounds. Instrumental detection limits (LOD) were taken as three times the noise of the quantifier ion, taking into account the blank

Table 1. Target compounds in chromatographic elution order, and quantifier and qualifier ions. Retention time (t_R), repeatability, expressed as relative standard deviation (%RSD) for the analysis of 100 ng of VOCs standard ($n=3$), method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL).

Nº	Compound	Quantifier ion		Qualifier ions ^c			t_R (min)	%RSD ($n=3$)	MDL ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MQL ($\mu\text{g m}^{-3}$)
1	<i>i</i> -Pentane	43	57 (71)	72 (7)			4.05	3.2	0.33	0.83
2	1-Pentene	42	55 (78)	70 (49)	39 (46)		4.26	0.1	0.02	0.17
3	<i>n</i> -Pentane	43	57 (16)	72 (10)			4.39	1.1	0.07	0.42
4	2- <i>trans</i> -Pentene	55	70 (43)	42 (40)	41 (30)		4.54	1.0	0.06	0.17
5	Isoprene	67	68 (66)	53 (72)	40 (26)		4.57	0.5	0.07	0.17
6	2- <i>cis</i> -Pentene	55	70 (44)	42 (33)	41 (24)		4.69	1.2	0.10	0.42
7	1,1-Dichloroethylene	61	96 (63)	98 (41)			4.86	1.4	0.02	0.03
8	Methylene chloride	49	84 (83)	86 (53)	51 (31)		5.17	2.9	0.01	0.17
9	<i>i</i> -Hexene	43	56 (65)	69 (23)	84 (16)		5.60	0.1	0.09	0.42
10	Trans-1,2-Dichloroethylene	61	96 (71)	98 (46)			5.93	1.2	0.04	0.08
11	1,1-Dichloroethane	63	65 (32)	83 (13)			6.30	0.6	0.03	0.04
12	<i>n</i> -Hexane	57	86 (16)	71 (6)	43 (70)		6.80	0.5	0.02	0.17
13	Cis 1,2-Dichloroethylene	96	61 (128)	63 (31)			7.24	0.8	0.05	0.17
14	2,2-Dichloropropane	77	79 (31)	97 (20)			7.47	0.3	0.13	0.17
15	Bromochloromethane	130	128 (76)	93 (32)			7.59	0.8	0.03	0.42
16	Chloroform	83	85 (64)				7.66	0.6	0.02	0.08
17	1,1,1-Trichloroethane	97	99 (62)	61 (40)	119 (13)		8.64	0.5	0.02	0.08
18	1,2-Dichloroethane	62	64 (31)	49 (21)	63 (14)		8.76	0.8	0.02	0.03
19	1,1-Dichloropropene	75	110 (37)	39 (53)	77 (30)		9.00	0.9	0.08	0.17
20	Benzene	78	77 (23)	51 (15)	52 (15)		9.27	1.4	1.40	1.67
21	Carbon tetrachloride	117	119 (93)	121 (31)	82 (21)		9.32	0.5	0.02	0.08
22	<i>i</i> -Octane	57	56 (34)	41 (26)	99 (5)		10.13	0.3	0.05	0.17
23	<i>n</i> -Heptane	43	71 (62)	57 (54)	100 (18)		10.58	0.2	0.04	0.17
24	Trichloroethylene	130	132 (86)	95 (92)			10.75	0.8	0.02	0.03
25	1,2-Dichloropropane	63	76 (38)				10.75	0.4	0.03	0.08
26	Dibromomethane	174	93 (80)	95 (73)	172 (53)		10.87	0.7	0.03	0.17
27	Bromodichloromethane	83	85 (52)	129 (12)			11.13	0.4	0.05	0.08
28	Cis 1,3-Dichloropropene	75	39 (45)	77 (31)	110 (23)		12.38	0.4	0.02	0.03
29	Trans-1,3-Dichloropropene	75	110 (24)	39 (43)	77 (30)		13.40	0.2	0.02	0.03
30	Toluene	91	92 (59)				13.59	0.1	0.66	0.83
31	1,1,2-Trichloroethane	97	83 (81)	99 (60)	85 (52)		13.76	0.4	0.10	0.17
32	1,3-Dichloropropane	76	41 (62)	78 (31)	39 (21)		14.22	0.1	0.05	0.08
33	<i>n</i> -Octane	85	71 (60)	57 (86)	114 (14)		14.65	0.4	0.03	0.17
34	Dibromochloromethane	129	127 (77)	131 (24)			14.85	0.6	0.03	0.08
35	1,2-Dibromoethane	107	109 (93)				15.26	0.6	0.02	0.08
36	Tetrachloroethene	166	164 (79)	129 (67)	131 (65)		15.31	0.6	0.03	0.08
37	Chlorobenzene	112	77 (55)	114 (31)	51 (17)		16.84	0.7	0.12	0.17

Table 1. (continuation)

Nº	Compound	Quantifier ion	Qualifier ions ^c		<i>t_R</i> (min)	%RSD (<i>n</i> =3)	MDL (µg m ⁻³)	MQL (µg m ⁻³)	
38	1,1,1,2-Tetrachloroethane	131	133 (95)	117 (65)	119 (63)	16.96	0.7	0.08	0.17
39	<i>Ethylbenzene</i>	91	106 (31)			17.35	0.4	0.11	0.17
40	<i>m,p-Xylene</i>	91	106 (56)	105 (25)	77 (14)	17.68	0.2	1.11	1.67
41	Bromoform	173	171 (51)	93 (16)	81 (13)	18.50	0.5	0.08	0.17
42	Styrene	104	103 (46)	78 (40)		18.50	0.7	0.23	0.42
43	<i>o-Xylene</i>	91	106 (47)	105 (22)	77 (17)	18.58	0.4	0.08	0.17
44	1,1,2,2-Tetrachloroethane	83	85 (64)	95 (15)	131 (11)	19.27	0.5	0.04	0.08
45	1,2,3-Trichloropropane	75	110 (34)	77 (31)	97 (18)	19.53	0.4	0.01	0.02
46	Isopropylbenzene	105	120 (28)	77 (15)	79 (13)	19.69	0.4	0.17	0.42
47	Bromobenzene	77	156 (71)	158 (69)	51 (28)	20.12	0.3	0.05	0.08
48	<i>n</i> -Propylbenzene	120	105 (16)			20.76	0.8	0.03	0.04
49	2-Chlorotoluene	126	125 (25)	128 (30)		20.79	0.3	0.10	0.17
50	4-Chlorotoluene	91	126 (33)	125 (13)	128 (10)	20.98	0.4	0.02	0.03
51	<i>1,3,5-Trimethylbenzene</i>	105	120 (49)	119 (12)	77 (11)	21.24	0.2	0.05	0.08
52	<i>tert</i> -Butylbenzene	119	91 (63)	134 (21)		22.09	0.4	0.02	0.03
53	<i>1,2,4-Trimethylbenzene</i>	105	120 (58)			22.14	0.4	0.13	0.17
54	1,3-Dichlorobenzene	146	148 (63)	111 (36)	75 (26)	22.66	0.4	0.01	0.17
55	<i>sec</i> -Butylbenzene	105	134 (24)			22.66	0.4	0.01	0.02
56	<i>1,2,3-Trimethylbenzene</i>	146	148 (62)	111 (35)	75 (25)	22.87	0.7	0.12	0.17
57	1,4-Dichlorobenzene	105	120 (44)	77 (12)	91 (9)	23.01	0.8	0.04	0.17
58	<i>p</i> -Isopropyltoluene	119	134 (31)	91 (25)	117 (15)	23.03	0.7	0.05	0.08
59	1,2-Dichlorobenzene	146	148 (63)	111 (38)	75 (25)	23.54	0.8	0.07	0.08
60	<i>n</i> -Butylbenzene	91	92 (61)	134 (32)	65 (12)	23.90	0.6	0.08	0.17
61	1,2-Dibromo-3-chloropropane	157	155 (78)	75 (74)		24.78	1.7	0.19	0.42
62	1,2,4-Trichlorobenzene	180	182 (96)	184 (30)	145 (27)	26.83	3.2	0.18	0.42
63	Naphthalene	128	127 (18)	129 (15)		27.09	3.4	0.33	0.42
64	Hexachlorobutadiene	225	227 (64)	223 (62)	190 (39)	27.46	4.0	0.11	0.17
65	1,2,3-Trichlorobenzene	180	182 (90)	184 (28)	145 (25)	27.55	4.0	0.24	0.42

^a Ozone precursors which appear in Directive 2002/3/CE, Annex VII, are in cursive.

^b Group of POCP for each compound is indicated by the waffle grey intensity. The most important group is the darkest.

^c The value in brackets next to qualifier ions are percent abundances of each ion for that compound.

of tubes, and the method detection limits (MDL) for the sampling volume of 1200 ml appears in Table 1. Good instrumental repeatability was observed for all compounds, with relative standard deviations (%RSD) between 0.1% and 4.0%

(*n*=3). The repeatability of the method was determined by sampling different sorbent tubes connected in parallel, which underwent an identical sampling, transport and analytical process. %RSD values were between 2.7% and 19.5% (*n*=3).

Recoveries were also determined, taking into account the loss of analytes during sampling. All recovery values were higher than 95%, with the exception of methylene chloride and 1-pentene, which had recovery values of 74.9% and 86.0%, respectively. Moreover, the lowest calibration level for each compound was taken as the instrumental quantification limit (LOQ) of that compound. Method quantification limits for the sampling volume of 1200 ml showed values ranging between 0.03 and 1.67 $\mu\text{g m}^{-3}$.

2.2.4 Sampling protocol

Samples were collected on the rooftops of the automatic measurement stations, about 3 metres from the ground, in order to obtain samples from next to the air collection devices of the on-line ozone measurement equipment and to get samples that were as similar as possible in both analyses. Air was pumped through the sorbent tubes by an air sampling pump (SKC, Eighty Four, U.S.A.), which was calibrated using a DFC-HR digital flow meter (Alltech, Deerfield, U.S.A.), at a flow of 50 ml min^{-1} for 24 min, preconcentrating a total sample volume of 1200 ml.

The sampling campaign was conducted from May to October 2007, the months in which the highest levels of O_3 occur. During this period, two weekly samples were taken at all of the six sampling points described in section 2.2. Each sample was kept in a sealed and labelled recipient and stored in a refrigerated box until analysed. Atmospheric conditions were also recorded by the automatic measuring station at the time the

samples were collected. These conditions included temperature ($^{\circ}\text{C}$), rain intensity (l m^{-2}), wind speed (m s^{-1}) and direction (degrees), relative humidity (%) and sun radiation (W m^{-2}). Data regarding the automatic stations hourly measurements of SO_2 , NO , NO_2 , O_3 and H_2S corresponding to the data and sampling time for each station were also acquired.

2.2.5 Statistical analysis

Multivariate data analysis of measurements of ozone, ozone precursors and meteorological parameters was conducted using principal component analysis (PCA), with the help of the software The Unscrambler® (CAMO, Oslo, Norway).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 VOC concentrations

The maximum values measured, the average concentrations found, and the corresponding standard deviation (s) of the most abundant compounds are shown in Table 2, for all six sampling sites as well as the total VOCs, the sum of VOCs grouped according to their photochemical ozone creation potential (POCP), O_3 and NO_2 . As can be seen, the most abundant compounds found at the six sampling sites were toluene, *i*-pentane, 1-pentene and *n*-pentane, followed by benzene, ethylbenzene and xylenes. Major levels of toluene, *m,p*-ylene and ethylbenzene were found at A, with average values of 11.6, 2.8 and 2.2 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively. However these values had a higher variability and some high punctual

Table 2. Maximum and average concentrations and standard deviation ($\mu\text{g m}^{-3}$) of the most abundant compounds found at six sampling sites^a.

N°	Compound	A		B		C		T		P		V							
		Max	Mean s	Max	Mean s	Max	Mean s	Max	Mean s	Max	Mean s	Max	Mean s						
		(n = 47)		(n = 50)		(n = 48)		(n = 48)		(n = 48)		(n = 50)							
1	<i>i</i> -Pentane ^{b,c}	10.9	1.5	2.3	26.0	3.6	4.6	12.0	3.2	3.0	15.7	3.6	3.4	14.1	2.5	3.4	14.5	2.3	3.0
2	1-Pentene	6.8	1.6	1.7	7.4	1.8	1.9	6.3	1.3	1.6	6.4	1.7	1.7	13.2	1.8	2.7	8.2	1.6	2.1
3	<i>n</i> -Pentane	4.1	0.6	1.0	9.2	1.6	2.1	5.3	1.0	1.2	8.4	1.2	1.6	9.7	1.3	2.2	9.6	1.0	1.7
5	Isoprene	6.7	0.8	1.2	8.3	1.1	1.4	11.0	2.7	2.7	6.8	1.0	1.2	4.2	0.9	1.0	23.0	5.4	5.7
18	1,2-Dichloroethane	3.2	0.2	0.5	2.0	0.2	0.4	1.6	0.2	0.4	6.5	0.3	1.0	2.0	0.2	0.4	25.5	1.4	4.2
20	Benzene	11.1	1.6	2.3	6.0	0.9	1.3	6.3	0.9	1.4	14.3	1.3	2.4	20.6	1.6	3.3	4.7	0.8	1.3
21	Carbon tetrachloride	1.4	0.6	0.3	2.1	0.6	0.4	2.8	0.7	0.5	2.2	0.6	0.4	1.8	0.6	0.3	2.2	0.6	0.4
23	<i>n</i> -Heptane	1.0	0.2	0.3	8.0	0.8	1.2	1.8	0.3	0.4	1.8	0.4	0.4	2.2	0.3	0.5	3.4	0.4	0.6
30	Toluene	252.0	12.0	43.0	11.2	1.8	2.1	18.3	2.7	3.3	27.3	3.5	5.1	4.9	1.6	1.2	10.3	1.8	2.1
35	Tetrachloroethene	2.6	0.2	0.4	1.5	0.2	0.3	0.8	0.2	0.2	4.1	0.5	0.6	6.1	0.3	0.9	1.1	0.2	0.3
39	Ethylbenzene	32.0	2.2	5.9	2.3	0.4	0.4	3.0	0.5	0.5	1.9	0.5	0.4	8.0	1.1	1.8	3.7	0.4	0.6
40	<i>m,p</i> -Xylene	40.3	2.8	7.5	3.0	0.6	0.6	3.9	0.7	0.7	5.8	1.1	1.1	2.2	0.6	0.5	5.0	0.8	1.1
42	Styrene	1.0	0.1	0.3	0.9	0.2	0.2	1.6	0.2	0.4	1.6	0.1	0.3	2.0	0.2	0.4	3.2	0.3	0.6
43	<i>o</i> -Xylene	6.9	0.6	1.3	1.6	0.3	0.4	1.7	0.4	0.4	1.9	0.4	0.3	0.8	0.2	0.2	2.1	0.2	0.4
46	Isopropylbenzene	22.2	1.1	3.5	1.6	0.2	0.4	1.5	0.1	0.3	0.9	0.1	0.2	1.6	0.2	0.3	1.6	0.2	0.3
63	Naphthalene	20.0	2.9	5.0	0.6	0.1	0.2	0.6	0.1	0.2	0.7	0.1	0.2	3.7	0.2	0.6	0.7	0.1	0.2
Group 1 POCP		40.9	5.7	7.8	17.1	4.3	4.0	23.6	5.6	5.2	13.0	4.5	3.4	18.4	3.8	4.1	31.5	8.5	8.1
Group 2 POCP		317.5	16.3	48.3	19.1	4.0	4.1	21.1	4.6	4.6	29.5	5.4	5.6	11.6	3.9	3.2	21.9	3.6	4.4
Group 3 POCP		13.9	2.1	3.4	30.1	5.5	6.4	16.5	4.3	4.1	21.7	5.0	5.2	24.4	4.0	6.0	22.6	3.3	4.5
Group 4 POCP		30.8	6.1	6.4	10.4	2.8	2.3	14.5	2.8	3.3	24.6	3.4	4.0	24.2	3.8	4.9	41.5	4.0	6.5
O ₃ ($\mu\text{g m}^{-3}$)		185	82	25	-	-	-	122	86	20	113	67	21	47	14	11	-	-	-
NO _x ($\mu\text{g m}^{-3}$)		98	22	18	101	21	19	43	14	9	56	21	12	78.6	15.5	16	147	76	23

^a Minimum values measured for all the compounds were below the corresponding Method's Detection Limits (MDL) (see Table 1), except for toluene, which was found at minimum values up to $0.6 \mu\text{g m}^{-3}$.

^b Compounds whose measurement is recommended by the Directive 2002/31/CE are in *italic*.

^c Group of POCP for each compound is indicated by the correspondent *italic* grey intensity, appearing before the sum of all compounds that belong to each group.

concentrations measured were probably due to emissions from a source near the sampling point (for example, with the maximum toluene concentration found of $292.4 \mu\text{g m}^{-3}$). Toluene was also found at high levels at T and C (average values of 3.5 and $2.7 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively), while averages were lower at the remaining sampling points, with values between 1.6 and $1.8 \mu\text{g m}^{-3}$. *m,p*-Xylene showed average values between 0.6 and $1.1 \mu\text{g m}^{-3}$, and ethylbenzene appeared at an average of $1.1 \mu\text{g m}^{-3}$ at P, and between 0.4 and $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ at the rest of the sampling points. A and P showed the highest levels of benzene, with averages of $1.6 \mu\text{g m}^{-3}$, and the highest punctual momentary measurements of this compound were also taken at these sampling points, followed by T, with an average of $1.3 \mu\text{g m}^{-3}$, and between 0.8 and $0.9 \mu\text{g m}^{-3}$ at the other sampling points. On the other hand, similar low averages of 1-pentene, *n*-pentane, heptane and carbon tetrachloride were measured at all six points, with a lower deviation among the results from the same sampling point.

Averages of the contribution in percentage to the total VOCs of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) ranged between 24% and 41%, aromatic compounds between 8% and 19%, halogenated compounds between 11% and 19%, alkanes between 12% and 36%, and alkenes between 15% and 33%. BTEX were the major contributor to the total VOCs in A, T, P and C (41%, 36%, 35% and 30%, respectively), while alkanes were the most abundant compounds in B (36%), and alkenes in V (33%). These two sampling sites are next to the South Complex, as is explained in

section 2.1, and may be influenced by the emissions of these kinds of compounds.

3.2 Spatial distribution of VOCs

There are distinguishable differences between the six sampling points regarding some compounds, which appear at significantly higher concentrations some sites and not at others. Figure 2 shows the monthly averages of naphthalene, isoprene and 1,2-dichloroethane for the six sampling points and, for example, A presented continual high levels of naphthalene with a total average of $2.9 \mu\text{g m}^{-3}$ (probably due to the fact that it is located near a centre which produces this compound) compared to the other sampling points where naphthalene was detected in much lower concentrations (between 0.1 and $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$). With regard to isoprene, the highest concentrations were found at V and C with averages of 5.4 and $2.7 \mu\text{g m}^{-3}$ respectively (with a maximum value of $23 \mu\text{g m}^{-3}$ found in V), while it was found at average values between 0.8 and $1.1 \mu\text{g m}^{-3}$ at the rest of the sampling points. This compound has been found to originate in both anthropogenic and biogenic sources in summer by Reimann et al. [27] in rural areas, and by Borbon et al. [28] in urban areas, while in winter, its origin is exclusively anthropogenic. Moreover, high values of 1,2-dichloroethane were found in V, with a maximum of $25.5 \mu\text{g m}^{-3}$, while in the remaining sites this compound did not exceed $6.5 \mu\text{g m}^{-3}$. Emissions from nearby factories located to the southeast of V (Figure 1) may have contributed to these high concentrations, favoured by the transportation of pollutants by the predominant south-blowing wind measured

at this sampling point. Figure 3 shows the differences among the sampling sites of

several measurements of naphthalene and 1,2-dichloroethane.

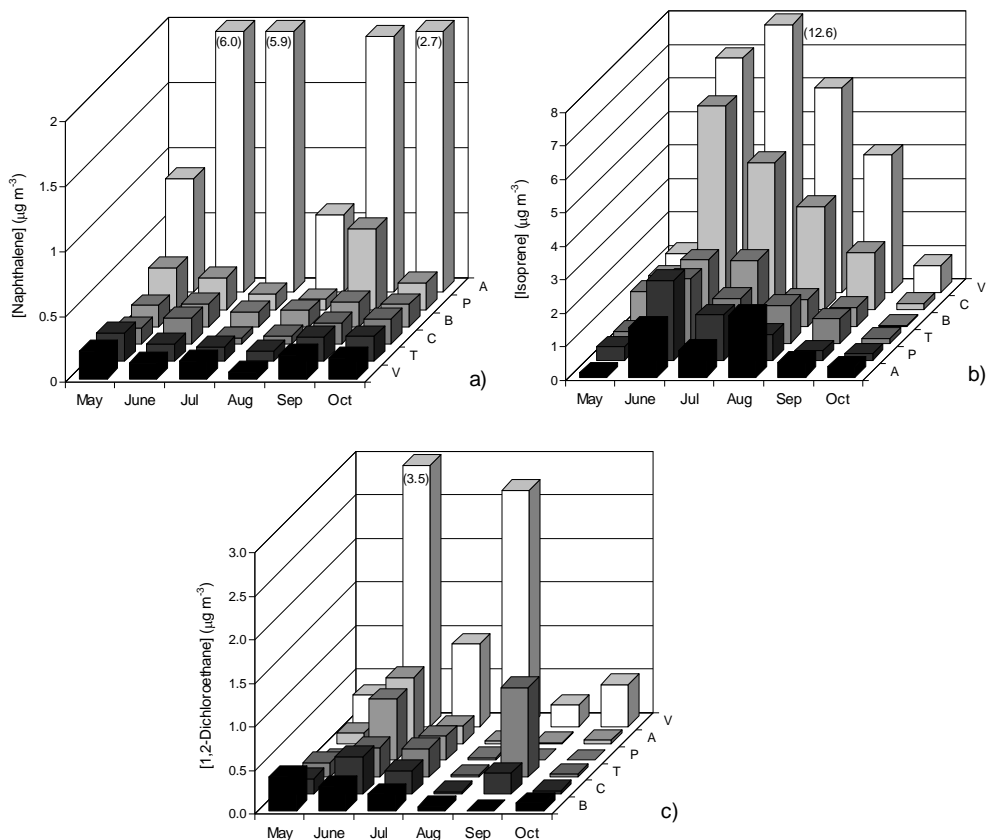


Figure 2. Monthly averages of a) naphthalene, b) isoprene and c) 1,2-dichloroethane for each sampling point.

Total VOCs at the six sampling points, temperature and wind speed measured throughout the campaign are presented as monthly averages in Figure 4. A significant increment in averages at all six sampling points can be observed from May to June, while a progressive decrease in average total VOCs occurs from July until the end of the campaign. Only A experienced a higher

average in July due to high momentary measurements of benzene and toluene. However, changes in temperature are low, and this parameter can not explain by itself the behaviour of VOCs, unless the increment of temperature is related with an increasing of the photochemical reactivity of VOCs, and, this, with higher levels of O_3 . This observation is described in section 3.4.

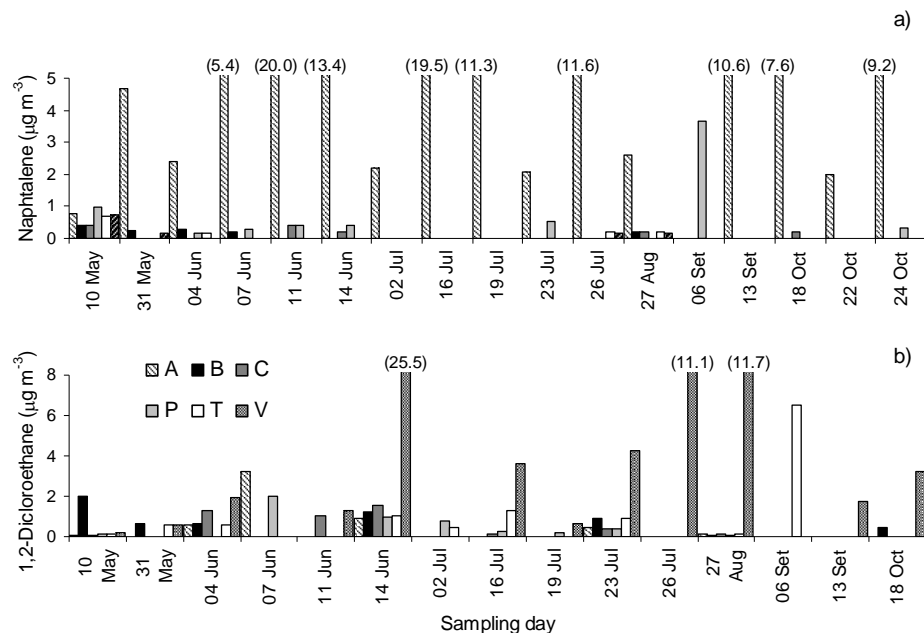


Figure 3. Some individual measurements of a) naphthalene and b) 1,2-dichloroethane for the six sampling points.

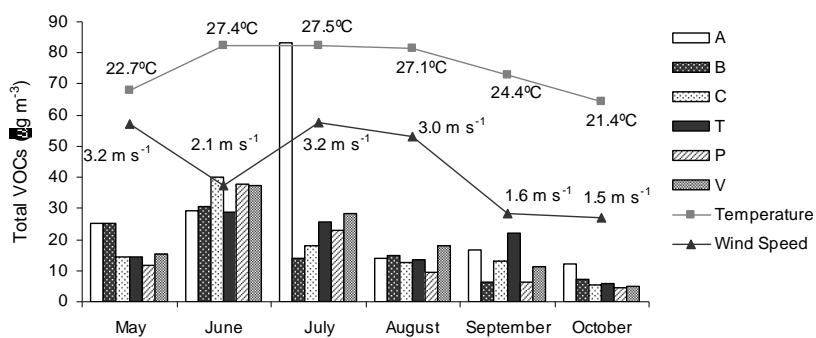


Figure 4. Monthly variation of total VOC concentration, temperature and wind speed for each sampling site.

We did not find a relationship between VOCs and wind speed, probably due to the generally low values measured of this parameter and their homogeneity. Nevertheless, because wind increases the dispersion of contaminants, increased levels of total VOCs can be expected at lower wind speeds. In our study, for example, some of the higher measurements of total VOCs were taken under conditions of low wind speed, such as the three highest measurements of total VOCs (114.6, 86.7 and 48.0 $\mu\text{g m}^{-3}$) observed at V, which were sampled on days in June and July when wind speed was less than 2 m s⁻¹.

3.3 Principal component analysis

Multivariate data analysis by principal component analysis was used to study the variability patterns present in a multivariate data set for A, C, T and V, the sampling sites where ozone was measured. PCA models were developed for levels of O₃ and its main precursors, and the meteorological parameters of temperature, wind speed and solar radiation. As an example, Figure 5 shows the PCA loadings obtained for T and V.

Principal components PC1 and PC2 explained a total variance of 50%, 66%, 77% and 60% on the measurements taken at A, C, T and V, respectively, and they showed in general a negative correlation of

NO and NO₂ with O₃. This relationship has been observed by other authors, suggesting that it may be related to the so-called 'titration effect', where NO reacts with O₃ giving NO₂ [29]. Furthermore, simulations of the O₃ formation conducted by Jiménez and Baldasano [15] concluded that a reduction of 35% of NO₂ emissions in the Tarragona region would cause an increase in O₃ concentrations.

As for VOCs, in this study we found a positive correlation between the concentration of these compounds and O₃ at the four sampling sites. Furthermore, a slightly better correlation was observed between O₃ and group 1 ozone precursors, those which have the highest potential for ozone creation. The high-resolution multiscale model used by Jiménez et al. [18] also indicated this positive correlation in the Tarragona region.

In general, temperature and solar radiation showed a positive influence on O₃ values, as expected. Relative humidity is negatively correlated with O₃. This behaviour, also observed in previous studies, could indicate that high concentrations of water vapour might partially remove pollutants from the atmosphere by means of chemical reaction (acid rain) or condensation (promoting deposition) [29]. However, a negative correlation between relative humidity and ozone precursors was not found.

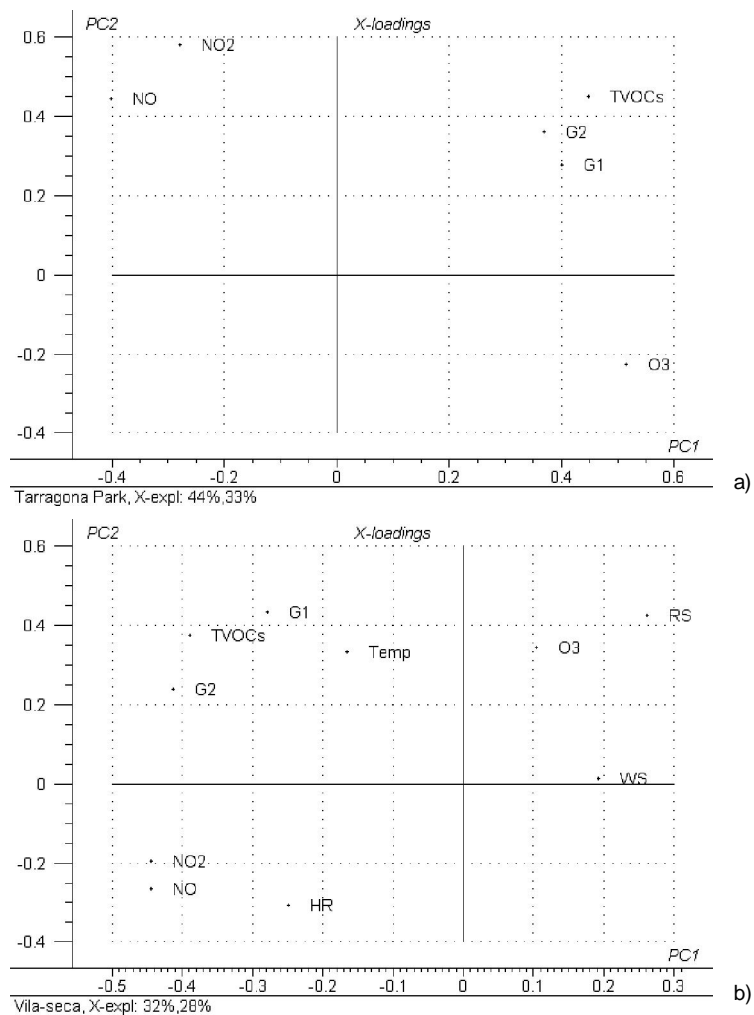


Figure 5. PCA loadings for the association of O₃ with main ozone precursors and meteorological parameters in a) Park of Tarragona city (T) and b) Vila-seca (V).

CONCLUSIONS

Due to the extensive presence of the chemical and petrochemical industries in the Tarragona region, the continuous monitoring of VOCs has become highly necessary in

order to evaluate the risks in some local settings especially affected by industrial emissions. In this study, a direct influence of nearby industry emissions has been observed at certain sampling points, and some compounds appear to be

characteristic of some of the monitored areas, such as naphthalene in A, or 1,2-dichloroethene in V.

The predominant compounds found at all sampling sites were toluene, benzene, ethylbenzene, m,p-xylene, i-pentane and isoprene, although there were highly dispersed results from each particular station. Similar low averages of 1-pentene, n-pentane, heptane and carbon tetrachloride were measured at all six points, with a lower deviation among the results from the same sampling point.

Data analysis has shown a negative correlation between NO_x and O_3 , and a certain positive correlation between VOCs and the formation of O_3 . We can therefore conclude that summertime monitoring of VOCs has special significance in the control of ozone precursors.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Departament de Mediambient of the Generalitat de Catalunya for the promotion and financial support of this study and its staff in Tarragona for collecting the samples. They would also thank to Dr. R. Boqué from the Universitat Rovira i Virgili, for the assessment in the statistical data analysis. M.R. Ras also acknowledges the Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca, of the Generalitat de Catalunya, for her pre-doctoral grant (2005 FI 00018).

References

- [1] Directive 2002/3/CE of the European Parliament and of the Council of 12 February 2002 relating to ozone in ambient air. Official Journal of the European Communities L67, 9th March 2002.
- [2] M. Ulman and Z. Chilmonczyk, *Chem. Anal. Warsaw*, 52 (2007) 173.
- [3] C. J. Weschler and H. C. Shields, *Atmos. Environ.*, 31 (1997) 3487.
- [4] K. Rumchev, J. Spickett, M. Bulsara, M. Phillips and S. Stick, *Thorax*, 59 (2004) 746.
- [5] O. Baroja, E. Rodríguez, Z. Gomez de Balugera, A. Goicolea, N. Unceta, C. Sampedro, A. Alonso and R. J. Barrio, *J. Environ. Sci. Heal.*, A40 (2005) 343.
- [6] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995. *Toxicology Information Sheets*, <http://www.atsdr.cdc.gov/> (accessed on January 24, 2008).
- [7] A. Srivastava, A. E. Joseph, S. Patil, A. More, R. C. Dixit and M. Prakash, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 59.
- [8] Directive 2000/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air. Official Journal of the European Communities L313, 13th December 2000.
- [9] P. S. Rao, M. F. Ansari, A. G. Gavane, V. I. Pandit, P. Nema and S. Devotta, *Environ. Monit. Assess.*, 128 (2007) 323.

- [10] E. Cetin, M. Odabasi and R. Seyfioglu, *Sci. Total Environ.*, 312 (2003) 103.
- [11] P. D. Kalabokas, J. Hatzianestis, J. G. Bartzis and P. Papagiannakopoulos, *Atmos. Environ.*, 35 (2001) 2545.
- [12] X. Han and L. P. Naeher, *Environ. Int.*, 32 (2006) 106.
- [13] A. Kumar and I. Viden, *Environ. Monit. Assess.*, 131 (2007) 301.
- [14] R. Atkinson, *Atmos. Environ.*, 34 (2000) 2063.
- [15] P. Jiménez and J. M. Baldasano, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 109 (2004) D20309.
- [16] E. Weinroth, M. Luria, A. Ben-Nun, J. Kaplan, M. Peleg and I. Mahrer, *Israel J. Chem.*, 46 (2006) 59.
- [17] W. F. Lei, R. Y. Zhang, X. X. Tie and P. Hess, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 109 (2004) 12301.
- [18] P. Jiménez, R. Parra and J. M. Baldasano, *J. Air. Waste. Manage.*, 55 (2005) 1085.
- [19] J. E. Jonson, D. Simpson, H. Fagerli and S. Solberg, *Atmos. Chem. Phys.*, 6 (2006) 51.
- [20] Y. Andersson-Sköld and L. Holmberg, *Atmos. Environ.*, 34 (2000) 3159.
- [21] J. Volden, Y. Thomassen, T. Greibrokk, S. Thorud and P. Molander, *Anal. Chim. Acta*, 530 (2005) 263.
- [22] Ö. O. Kuntasal, D. Karman, D. Wang, S. G. Tuncel and G. Tuncel, *J. Chromatogr. A*, 1099 (2005) 43.
- [23] P. Fastyn, W. Kornacki, T. Gierczak, J. Gawlowski and J. Niedzielski, *J. Chromatogr. A*, 1078 (2005) 7.
- [24] F. Palluau, P. Mirabel and M. Millet, *Environ. Chem. Lett.*, 5 (2007) 51.
- [25] M. R. Ras-Mallorquí, R. M. Marcé-Recasens and F. Borrull-Ballarín, *Talanta*, 72 (2007) 941.
- [26] AEQT, Association of Chemical Companies from Tarragona, 2003. <http://www.aeqt.com> (accessed on July 15, 2008).
- [27] S. Reimann, P. Calanca and P. Hofer, *Atmos. Environ.*, 34 (2000) 109.
- [28] A. Borbon, H. Fontaine, M. Veillerot, N. Locoge, J. C. Galloo and R. Guillermo, *Atmos. Environ.*, 35 (2001) 3749.
- [29] M. Felipe-Sotelo, L. Gustems, I. Hernández, M. Terrado and R. Tauler, *Atmos. Environ.*, 40 (2006) 7421.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

II.1.4 DISCUSSIÓ DE RESULTATS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

En l'estudi realitzat sobre els compostos orgànics volàtils (VOCs) es va desenvolupar inicialment un mètode analític per a la determinació de 54 VOCs, entre els quals hi figuren els VOCs més representatius de la pol·lució atmosfèrica, com els BTEX i altres compostos aromàtics i hidrocarburs halogenats. Més tard, i arran d'un conveni signat amb el Departament de Mediambient i Habitatge, un dels objectius que es va plantejar va ser l'estudi dels VOCs precursors d'ozó, i per aquest motiu, el grup inicial de 54 VOCs es va ampliar a 65 VOCs, afegint alguns dels VOCs precursors de l'ozó dels quals la legislació en recomana la mesura, i entre els quals hi figuren alcans i alquens, entre d'altres. No es van incloure els compostos més volàtils que el pentà, dels quals tan sols existeixen patrons gasosos.

D'entre els diferents mètodes existents per a la presa de mostra, es va escollir el mostreig actiu en sorbents amb posterior desorció tèrmica acoblada a la cromatografia de gasos i espectrometria de masses. Per una banda, i tal com s'ha esmentat a l'anterior capítol, el mostreig actiu en sorbents ofereix, entre d'altres, l'avantatge d'una capacitat de preconcentració elevat, mentre que la desorció tèrmica permet l'eliminació del pas de dilució de la mostra. Així, la combinació d'ambdues tècniques permet aconseguir límits de detecció suficientment baixos per a la monitorització de VOCs en atmosferes ambientals en temps de mostreig curts.

En el desenvolupament del mètode analític, un problema que es va detectar al començar a treballar amb tubs amb sorbent va ser la gran quantitat de pics observats en les anàlisis dels blancs dels tubs, entre les quals es va trobar principalment benzè, toluè, *m,p*-xilè, estirè i naftalè, així com altres pics no interferents amb els compostos d'interès. Aquests compostos no es van aconseguir eliminar, tot i l'aplicació d'una seqüència de temperatures de condicionament de 100 fins a 335°C, amb un flux de 100 ml min⁻¹ de nitrogen d'elevada puresa i temps llargs. Aquest fet va repercutir en els nivells de detecció del mètode.

En la comparació entre tubs multisorbent amb Tenax/Carbograph 1TD i Carbograph 1/Carboxen 1000, es va escollir la primera combinació, la qual presentava menors

nivells de blancs, especialment en el cas del benzè, i similars capacitats de retenció. El Tenax és un sorbent de capacitat de retenció baixa, hidrofòbic i amb baix nivell d'*artifacts*, mentre que Carbograph és un sorbent amb capacitat de retenció mitjana i també baix nivell d'*artifacts*. En canvi, Carboxen 1000 té una capacitat de retenció elevada, és hidrofílic i presenta un alt nivell d'*artifacts*. Així, l'elecció de la primera combinació de sorbents va permetre obtenir uns nivells de blancs inferiors.

En l'optimització de la desorció tèrmica, es va observar que, en la desorció dels tubs, condicions més elevades de temperatura i temps de desorció augmentaven de forma significativa els nivells de blancs, fet que va fer necessari arribar a un compromís entre una completa desorció dels analits estudiats i uns nivells de blancs el més baixos possible.

Pel que fa al flux de desorció, cal també que aquest sigui suficient per tal d'aconseguir la quantitativa desorció dels analits, però a la vegada evitant fluxos massa alts que donin lloc al desplaçament dels analits de la trampa freda, ocasionant pèrdues d'aquells que són més volàtils. Es va observar que, en el mode amb divisió de flux, la desorció no es veia significantment afavorida per un flux de gas més elevat, presentant a més l'inconvenient de la pèrdua d'una fracció de la mostra, la qual repercutia negativament en els límits de detecció, i per aquest motiu es va decidir realitzar la desorció del tub sense divisió de flux.

Tot i la menor capacitat de retenció dels adsorbents escollits, Tenax i Carbograph 1TD, en la determinació del volum de mostreig, aquesta combinació de sorbents va mostrar una quantitativa retenció de pràcticament tots els compostos a volums de fins a 5000 ml, excepte per al clorur de metilè. Això va obligar a fixar un volum de mostreig significativament menor, de 1200 ml, i va ocasionar que les recuperacions del mètode, que per la majoria de compostos van ser superiors del 98%, fossin per

aquest compost del 74%. Les baixes recuperacions del clorur de metilè ja havien estat observades per Brown i Shirey [1].

En la validació del mètode, es van determinar els nivells de blancs, que van ser especialment elevats en el cas del benzè i *m,p*-xilè, i que, com s'ha esmentat, van donar lloc a uns límits de detecció superiors als dels compostos que no apareixen en els blancs. Així, per exemple, els límits de detecció de benzè, *m,p*-xilè i toluè van ser de 1.40, 1.11 i 0.66 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivament, seguits pels d'*i*-pentà, naftalè, 1,2,3-triclorobenzè i estirè, compresos entre 0.23 $\mu\text{g m}^{-3}$ a 0.33 $\mu\text{g m}^{-3}$. En canvi, els compostos que no presentaven pics en els blancs van tenir límits de detecció d'entre 0.01 i 0.17 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Tot i la repercussió que tenen els blancs dels tubs en els límits de detecció del mètode analític, aquest problema no s'esmenta en la majoria d'articles consultats, els quals presenten límits de detecció inferiors, com els 0.01 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel benzè i *m,p*-xilè obtinguts per Baroja *et al.* [2] en un estudi en el que mesuren VOCs utilitzant Tenax TA com a sorbent, mostrejant, en el cas del benzè, 1000 ml d'aire.

Un cop desenvolupat el mètode analític, el següent pas va ser la monitorització d'aquests compostos en diferents àrees del Camp de Tarragona. En l'estudi dels VOCs realitzat en zones urbanes, s'ha posat de manifest que els compostos predominants en aquestes zones són el toluè i en general la resta de BTEX, trobant així mateix nivells elevats d'*i*-pentà, 1-pentè i *n*-pentà. Així, les concentracions mitjanes d'aquests compostos trobades al nucli urbà de Tarragona han resultat ser de 5.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel benzè, 37.0 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel toluè, 6.2 $\mu\text{g m}^{-3}$ per l'etilbenzè, 17.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel xilè i 39.1 $\mu\text{g m}^{-3}$ per l'*i*-pentà. Si els comparem amb els nivells d'altres ciutats, podem veure que en general els nivells són similars. Així, per exemple les

-
- [1] J. Brown and B. Shirey, *A tool for selecting an adsorbent for thermal desorption applications*. Supelco, Bellefonte, U.S.A., 1991.
[2] O. Baroja, E. Rodríguez, Z. Gomez de Balugera, A. Goicolea, N. Unceta, C. Sampedro, A. Alonso and R. J. Barrio, *J. Environ. Sci. Heal.*, A40 (2005) 343.

concentracions mitjanes de BTEX trobades a A Corunya per Fernández *et al.* [3] van ser de $3.4 \mu\text{g m}^{-3}$ de benzè, $23.6 \mu\text{g m}^{-3}$ de toluè, $3.3 \mu\text{g m}^{-3}$ d'etilbenzè i 7.7 de xilè, mentre que les trobades a Bilbao per Navazo *et al.* [4] van ser de 1.2, 6.3, 1.0 i $4.1 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivament.

També són comparables als nivells de VOCs trobats a altres ciutats europees, com a Lille, França, els quals van ser de 7.6, 18.8, 3.4, 14.9 i $15.1 \mu\text{g m}^{-3}$ pels BTEX i l'è pentà, respectivament [5]. També són similars als nivells de BTEX trobats a Munich, i que van ser de 9.6, 19.5, 2.9, i $11.0 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivament [6], als trobats a Londres, de 5.8, 13.3, 3.1 i 12.5, respectivament [7] o els trobats en una ciutat d'Itàlia, Canosa di Puglia, de 6.0, 17.1, 4.4 i $23.0 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivament [8]. En canvi, a Roma es van trobar nivells molt més alts, amb concentracions de BTEX de 35.6, 97.6, 17.2 i $78.1 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivament [9]. A la Figura II.2 es representen aquestes concentracions, en comparació amb les mitjanes totals trobades a Tarragona ciutat.

Així, Tarragona es presenta com una ciutat mitjanament contaminada, encara que mostra nivells de toluè especialment alts, els quals poden ser conseqüència de la influència industrial del voltant. L'existència d'una font addicional per aquest compost i també per al benzè es va observar a partir de la baixa correlació entre les concentracions d'ambdós compostos i la resta de BTEX.

Tot i això, els nivells de VOCs a les zones urbanes, tal i com era d'esperar, van estar clarament determinats pel trànsit, tal i com es va poder observar, en primer

-
- [3] V. Fernández, P. López, S. Muniategui, D. Prada, E. Fernández and X. Tomàs, *Sci. Total Environ.*, 334-335 (2004) 167.
[4] M. Navazo, N. Durana, L. Alonso, J.A. García, J.L. Ilardia, M.C. Gómez and G. Gangoit, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 83 (2003) 199.
[5] A. Borban, N. Locoge, M. Veillerot, J. C. Galloo and R. Guillermo, *Sci. Total Environ.*, 292 (2002) 177.
[6] B. Rappenglück and P. Fabian, *Atmos. Environ.*, 33 (1999) 3843.
[7] R. G. Derwent, T. J. Davies, M. Delaney, G. J. Dollard, R. A. Field and P. Dumitrescu, *Atmos. Environ.*, 34 (2000) 297.
[8] P. Bruno, M. Caselli, G. de Gennaro, L. Scolletta, L. Trizio and M. Tutino, *Water Air Soil Poll.*, 193 (2008) 37.
[9] D. Brocco, R. Fratarcangeli, L. Lepore, M. Petricca and I. Ventrone, *Atmos. Environ.*, 31 (1997) 557.

lloc, en la clara concordança entre els nivells de VOCs i l'aflluència de trànsit en cada lloc de mostreig. Així, els majors nivells de VOCs es van trobar a la Plaça Imperial Tàrraco, a la Rambla Nova i a la Plaça dels Carros, zones amb una elevada intensitat de trànsit, mentre que al Pla de la Seu i al Parc de la Ciutat, àrees tancades als vehicles, els nivells van ser molt inferiors.

La influència del trànsit en els nivells de VOCs es va poder comprovar també en l'estudi de la variabilitat diürna dels VOCs, mesurant les concentracions de VOCs més elevades a les hores de més aflluència de vehicles, és a dir, a les 8h, 14h i 20h. Un altre indicador de la gran influència del trànsit en els nivells de VOCs urbans va ser la bona correlació entre alguns dels compostos més abundants, en especial, l'etilbenzè i el xilè, que demostra que ambdós provenen d'una única font.

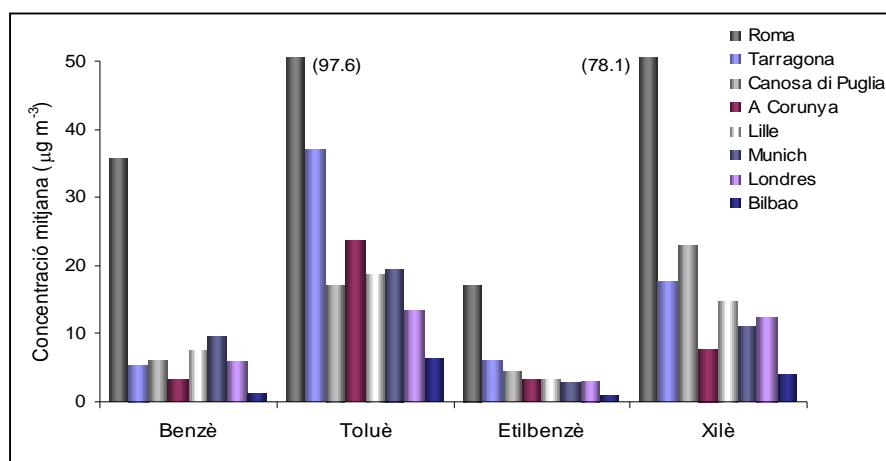


Figura II.2 Comparació de les concentracions mitjanes de BTEX trobades a la ciutat de Tarragona amb les d'altres ciutats europees [3-9].

Pel que fa als nivells de VOCs trobats en els punts propers a zones industrials, els compostos predominants van ser *i*-pentà i toluè, seguits d'*n*-pentà, 1-pentè, benzè, etilbenzè i xilè, amb una gran variabilitat entre els resultats i marcades diferències entre els diversos punts de mostreig, que mostren una alta influència de la indústria del voltant. Els nivells de BTEX mesurats van presentar mitjanes comparables a les

trobades per Kalabokas *et al.* [10] al voltant d'una refineria a Grècia. Altres compostos trobats en alguns casos en concentracions elevades també han estat el clorur de metilè, l'estirè, l'1,4-diclorobenzè o l'hexà.

Si es compara entre els diferents punts de mostreig, els que van presentar nivells més elevats de tots els compostos van ser els llocs de mostreig industrials situats a les proximitats del Complex Sud (I1 i I2) i del Complex Nord (I3), possiblement degut a la seva gran proximitat a aquestes zones industrials. En canvi, les mesures realitzades en les estacions de la XVPCA situades en poblacions properes a les zones industrials, mostren nivells de VOCs inferiors.

Algunes estacions van presentar característiques especials, pel que fa a la presència concreta de determinats compostos. L'exemple més significatiu és el d'Alcover, on també es van mesurar nivells elevats d'isopropilbenzè i naftalè. Aquesta població (veure Figura II.1) presenta unes característiques orogràfiques que dificulten la dispersió de contaminants, ja que està envoltada per les Muntanyes de Prades, i compta amb una àrea industrial propera que aplega una planta productora de naftalè i hidrocarburs aromàtics, pintures i vernissos, paper i cartró i una planta de tractament d'olis industrials. En aquesta estació també es van mesurar concentracions mitjanes de toluè molt més elevades que a la resta d'estacions.

Un altre cas significatiu és el de Vila-seca (Figura II.1), població que limita el Complex Industrial Sud pel seu extrem oest i propera a plantes de producció de clorur i acetat de vinil, polipropilè, asfalt, fuel i gasolines, on s'han detectat nivells elevats d'1,2-diclorometà i de isoprè, compost aquest últim que també apareix en concentracions elevades a Constantí. A la Figura II.3 es representen els nivells trobats de naftalè, isoprè, isopropilbenzè i 1,2-dicloroetà per les cinc estacions de mostreig.

[10] P. D. Kalabokas, J. Hatzianestis, J. G. Bartzis and P. Papagiannakopoulos, *Atmos. Environ.*, 35 (2001) 2545.

Si es comparen els nivells trobats en les zones urbanes i en les zones industrials, es troba que, en general, a les zones urbanes amb més nivell de trànsit, els nivells de VOCs van ser més elevats que en les zones properes a àrees industrials. Així mateix, altres diferències significatives entre els nivells de VOCs observats en zones urbanes i zones industrials fan referència a l'homogeneïtat que caracteritza els nivells urbans, davant de l'elevada variabilitat de les concentracions trobades en les àrees industrials. Això va quedar de manifest, per exemple, al comparar la contribució dels compostos agrupats en aromàtics, alquens, alcans i compostos halogenats, mentre que va mostrar una tendència clarament similar en les zones urbanes, no es va observar en les zones industrials un patró comú.

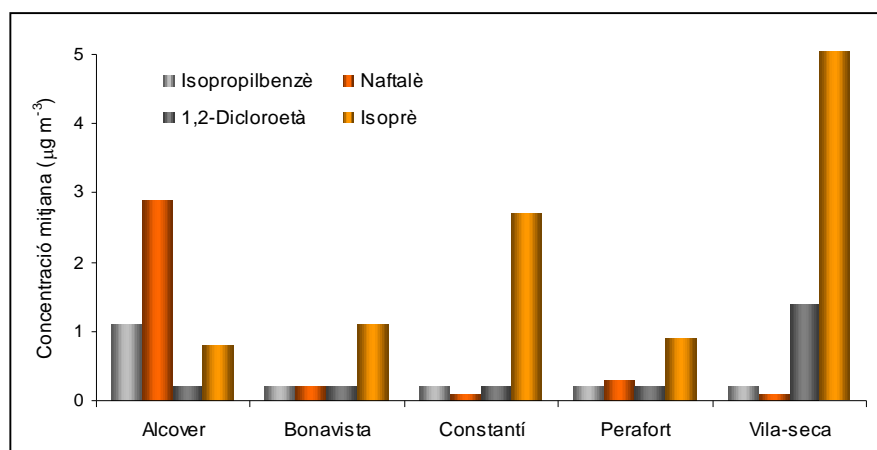


Figura II.3 Concentracions mitjanes de compostos característics de determinades estacions de mostreig

Una altra diferència entre els dos tipus de zones va ser la observada en la variabilitat diürna de VOCs, la qual en zones industrials no segueix cap patró concret, degut a les emissions puntuals que ocasionen fluctuacions en les concentracions.

Les variables meteorològiques condicionen en gran mesura els nivells de VOCs a l'atmosfera, i, per aquest motiu, un dels objectius ha estat trobar una relació entre aquests. Tot i això, a l'hora d'intentar relacionar el nivell de VOCs amb la

temperatura, no es van observar tendències clares que mostressin la seva influència en els nivells de VOCs. A més de la baixa variació en les temperatures mesurades, això també pot ser degut a que no existeix el predomini de cap dels dos efectes que la temperatura pot tenir sobre els nivells de VOCs. Així, en períodes de temperatures més elevades s'afavoreix, per una banda, l'evaporació dels VOCs i, per tant, la seva aparició a l'atmosfera, mentre que, per una altra, s'incrementa el consum de VOCs a l'atmosfera degut a una reactivitat fotoquímica més elevada, afegit a que a l'estiu es dona una menor emissió de VOCs degut a un menor consum de calefaccions i al període vacacional, i la presència d'unes condicions meteorològiques que afavoreixen la dispersió de contaminants.

No va ser possible trobar una relació entre els nivells de VOCs i la velocitat del vent, probablement degut a que les velocitats de vent mesurades durant la campanya de mostreig van ser baixos, i en general, van presentar una gran homogeneïtat. A més, cal tenir en compte també l'efecte de la direcció del vent, que pot influenciar els nivells de VOCs de forma diferent, depenent de la situació de cada punt de mostreig respecte les àrees industrials més properes. Així, es van estudiar els dos paràmetres, representats a la Figura II.4a, la qual mostra una rosa dels vents amb la freqüència de la distribució de la direcció del vent, i a la Figura II.4b, la qual mostra les mitjanes de velocitat de vent mesurades per cada direcció de vent.

S'observa en la Figura II.4 que les velocitats mitjanes de vent no han estat molt elevades, el que és habitual en el Camp de Tarragona, sobretot durant els mesos d'estiu, època en la qual s'activa una dinàmica atmosfèrica que produeix la marinada (brises de mar cap a terra, de component sud) en les hores de més escalfament solar.

Així, el mostreig, que s'ha realitzat durant les hores de més radiació solar (11:00 a 13:00h), es pot haver vist influenciat per aquesta brisa de component sud, principalment en les estacions situades en una direcció més septentrional respecte les àrees industrials properes. Segons la seva situació en el plànol representat a la

Figura II.1, totes les estacions de mostreig estan situades en direcció amb component nord respecte les zones industrials, si bé Tarragona i Vila-seca estan situades en una posició oriental i occidental, respectivament, del Complex Industrial Sud. Per la seva banda, Constantí està situada al sud del Polígon Industrial Nord, però en direcció nord respecte el Complex Industrial Camp Clar.

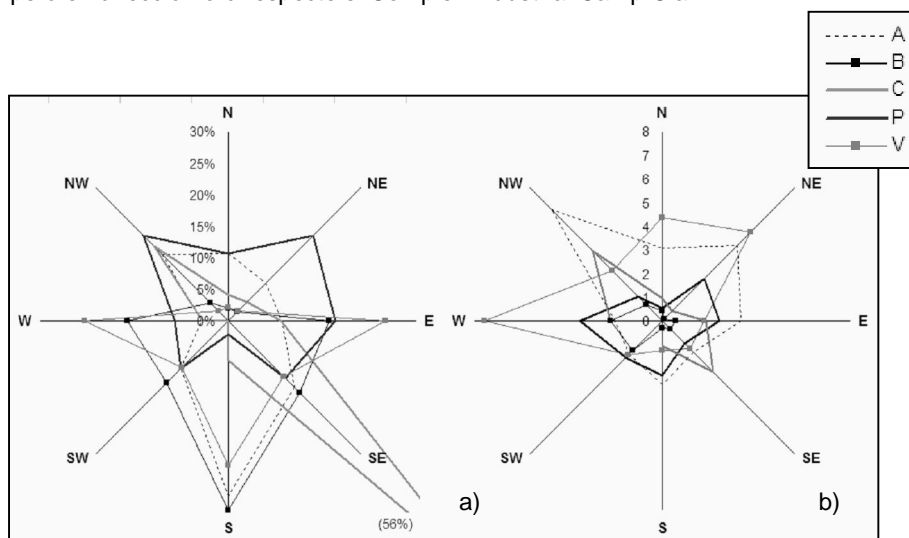


Figura II. 4 Representació de les dades relatives a a) direcció del vent, en percentatge de mostres i b) velocitat mitjana del vent, en $m s^{-1}$, al llarg de tota la campanya.

Un altre aspecte d'interès en l'estudi dels VOCs al Camp de Tarragona va ser la relació que aquests poden tenir, com a precursors de l'ozó, amb els elevats nivells d'aquest compost que habitualment es donen a l'estiu. Així, un dels objectius d'aquest estudi va ser relacionar l'aparició d'ozó amb els nivells dels seus precursors principals, l'NO, NO₂ i els VOCs..

Durant el període estudiat, a diferència d'estius anteriors, no es van detectar episodis d'elevada concentració d'ozó (nivell màxim enregistrat de $185 \mu g m^{-3}$), ni condicions climatològiques que comportessin increments d'aquest compost, i, per tant, la homogeneïtat de les dades va fer difícil l'observació tendències clares. Malgrat això, el tractament de les dades mitjançant anàlisi per components principals va permetre observar, tal i com s'esperava, una bona correlació positiva

de l'ozó amb la radiació solar i la temperatura, i una correlació negativa d'aquest compost amb la humitat relativa. Això també va ser observat per Felipe-Sotelo *et al.* [11] en un estudi realitzat amb les dades dels contaminants majoritaris i paràmetres meteorològics mesurats per les diferents estacions automàtiques de la XPVCA des del 2001 al 2004, en el qual suggereixen que els contaminants són parcialment eliminats de l'atmosfera mitjançant reacció química (pluja àcida) o condensació, afavorint-ne la deposició.

Pel que fa a la correlació de l'ozó amb els seus precursors, no es va observar una clara correlació entre els nivells d'ozó i els de NO i NO₂, la qual, en canvi, sí que va ser observada per Felipe-Sotelo *et al.* [9]. Sí que es va detectar, però, una certa correlació positiva entre els VOCs i els nivells d'ozó.

Finalment, l'estudi sobre els VOCs al Camp de Tarragona ha permès comprovar que aquests compostos tenen una presència generalitzada en aquesta regió, i que les emissions industrials influeixen en els nivells de pol·lució de zones properes, tot i que no s'han pogut extreure conclusions molt aclaridores sobre com estan influenciats els seus nivells per les variables meteorològiques, o de la influència que els VOCs tenen sobre els nivells d'ozó. Per tant, es considera necessari un estudi continuat de la presència d'aquests compostos en diferents zones, per tal de crear una base de dades que pugui ser d'utilitat a l'hora de trobar la influència que els VOCs tenen en la salut de la població i en el mediambient, així com pel que fa a la vigilància dels nivells d'aquests compostos, i a la detecció de possibles episodis d'elevades concentracions.

[11] M. Felipe-Sotelo, L. Gustems, I. Hernández, M. Terrado and R. Tauler, *Atmos. Environ.*, 40 (2006) 7421.

II.2 DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS SOFRATS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

A les ciutats i als voltants de les zones industrials, la població en general interpreta la detecció de males olors com una indicació de la presència de pol·lució en l'aire. Entre els compostos que poden contribuir a aquestes males olors, uns dels més característics són els compostos sofrats, els quals presenten una característica olor desagradable a baixos nivells que causa malestar, i que són emesos per determinats tipus d'indústries, com la petroquímica i la indústria del paper [1]. A més, una font industrial de compostos sofrats molt típica són les plantes depuradores d'aigües residuals urbanes, ja que, en aquest tipus d'instal·lacions, les emissions de compostos sofrats s'originen a partir de la descomposició anaeròbia dels contaminants de l'aigua estancada i de l'assecat de fangs [2], és a dir, de la fermentació del material orgànic que conté sofre per part dels microorganismes anaeròbics, o bé pel trencament d'aquestes molècules a causa de l'increment de temperatura [3], representant una font d'olors desagradables [4]. Alguns estudis han identificat compostos de sofre i nitrogen, àcids orgànics i aldehids en treballs sobre olors en plantes de tractament d'aigües residuals [5], però, com que els compostos sofrats tenen llindars d'olor menors que les amines, àcids orgànics i aldehids, es consideren els responsables majoritaris de les olors en aquest tipus de plantes [6]. És per aquests motius que en els últims anys ha crescut l'interès en la determinació dels compostos orgànics volàtils sofrats, especialment en zones properes als focus d'emissió característics d'aquests compostos.

Tenint en compte aquestes consideracions, en la present Tesi Doctoral s'ha trobat convenient la realització d'un estudi per tal d'avaluar la presència i nivells d'aquests tipus de compostos. Així doncs, es va plantejar desenvolupar un mètode analític per a la determinació d'un grup de set compostos orgànics volàtils sofrats, els quals van ser posteriorment monitoritzats en diferents estacions de tractaments d'aigües residuals urbanes (EDARs) del Camp de Tarragona; concretament, s'han avaluat les

[1] K.-C. Li and D. Shooter, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 84 (2004) 749.

[2] A. Muezzinoglu, *Chemosphere*, 51 (2003) 245.

[3] E. Smet and H. Van Langenhove, *Biodegradation*, 9 (1998) 273.

[4] W. Wardencki, *J. Chromatogr. A*, 793 (1998) 1.

[5] P. Gostelow, S. A. Parsons and R. M. Stuetz, *Water Res.*, 35 (2001) 579.

[6] K. Verschuere, *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Wiley, New York, 2001.

EDARs de les dues ciutats amb més nombre d'habitants, Tarragona i Reus, així com en zones properes que puguin estar influenciades per les emissions d'aquestes instal·lacions.

Alguns exemples d'estudis dels compostos orgànics volàtils sofrats són els treballs realitzats per Devai i DeLaune [7], els quals van identificar sulfur d'hidrogen, sulfur de carbonil, metilmercaptà, sulfur de dimetil i disulfur de carboni en emissions de plantes de tractament d'aigües residuals. Li i Shooter [1] van detectar sulfur de carbonil, diòxid de sofre, metilmercaptà i sulfur de dimetil en totes les mostres recollides en diferents zones d'una planta depuradora de Nova Zelanda, i en l'aire de Rotorua, una ciutat neozelandesa on és característica una olor de compostos sofrats a l'aire, de la qual es pensa sovint que el sulfur d'hidrogen n'és el responsable, tot i que en les mostres s'identifiquen diversos compostos sofrats, contribuint cada un d'ells amb la seva olor particular a la barreja resultant d'olors.

Altres indústries emeten també compostos sofrats. En concret, la indústria del paper emet sulfur d'hidrogen i metil mercaptà, entre d'altres [8]. A més, en un estudi sobre aquests compostos, Elbir [8] afirma que la refineria i la planta petroquímica són grans fonts de pol·lució a la regió estudiada, contribuint aproximadament en un 72% a les emissions industrials de diòxid de sofre, i en un 66% a les emissions totals.

Pel que fa als efectes tòxics d'aquests tipus de compostos, cal esmentar que, a curt termini, l'exposició a alguns compostos sofrats pot causar irritació als ulls i al sistema respiratori, mals de cap, nàusees i mareigs, i cal arribar a exposicions més perllongades o a concentracions molt més elevades per trobar efectes tòxics perillosos per la salut. En la Taula II.1 apareix un llistat de les olors característiques d'alguns dels compostos identificats, així com del sulfur d'hidrogen i del diòxid de sofre, i els seus llistats d'olor, els seus efectes adversos en humans i els nivells d'exposició ocupacionals [1].

[7] I. Devai and R. D. DeLaune, *Water Environ. Res.*, 71 (1999) 203.

[8] T. Elbir, *Air quality modeling and decision making studies for Izmir. PhD thesis*. Graduate School of Natural and Applied Sciences, Izmir, Turkey, 2002.

Taula II.1. Característiques dels compostos orgànics volàtils sofrats predominants [1].

Compost sofrat	Olor característica	Llindar d'olor	Límit d'exposició	Efectes per exposició
Sulfur d'hidrogen	Olor d'ous podrits	0.1- 0.2 ppm	10 ppm	Mal de cap, mareig, tos, mal de gola i nàusees. Edema carcinogènic i efectes en el sistema nerviós central. A altes concentracions, inconsciència i mort.
Sulfur de carboni	Olor picant	1 - 2 ppm	20 ppm	Mal de cap, nàusees, mareig, inconsciència. Exposicions a 200 – 500 ppm poden causar la mort.
Diòxid de Sofre	Olor picant	3 - 5 ppm	2 ppm	Irritació i coïssor als ulls i vies respiratòries, tos i pressió al pit. Exposicions curtes a alts nivells pot ser perillós per a la vida. 100 ppm són considerats immediatament perillosos per a la salut i la vida.
Metil-mercaptà	Olor picant, a sofre, a cols podrides	0.001 ppm	0.5 ppm	Tos, mal de cap, nàusea, falta d'alè, mal de gola i edema carcinogènic. Pot causar efectes al sistema nerviós central, resultant en aturada respiratòria. Exposició a alts nivells pot produir la mort.
Etil-mercaptà	Olor desagradable a sofre i cols podrides	0.0003 - 0.001 ppm	0.5 ppm	Nàusees, mal de cap, vòmit, mareig. Pot causar convulsions i aturada respiratòria
Sulfur de dimetil	Olor a verdura podrida	0.1 ppm	-	Lleu irritació al les vies respiratòries
Butil-mercaptà	Forta olor semblant a alls o mofeta	0.001 – 0.05 ppm	0.5 ppm	Tos, mareig, somnolència, mal de cap, nàusees, vòmit, falta d'alè, debilitat i confusió. Exposició per sobre de 0.5 ppm causa efectes al sistema nerviós central i pèrdua de consciència.

Els treballs que es presenten a continuació han estat orientats, doncs, a l'estudi d'un grup de compostos orgànics sofrats, i consisteixen en el desenvolupament de dos mètodes analítics per a la seva determinació. En el primer treball es descriu l'optimització d'un mètode mitjançant mostreig actiu amb sorbents amb posterior

desorció tèrmica i anàlisi mitjançant cromatografia de gasos-espectrometria de masses. El mostreig actiu amb sorbents ha demostrat ser una tècnica molt útil i versàtil per a l'enriquiment d'una gran varietat de compostos presents en mostres d'aire, oferint, tal i com ja s'ha esmentat, un mostreig simple i una elevada capacitat d'enriquiment. Malgrat això, les característiques reactives dels compostos orgànics sofrats requereixen la utilització de tubs amb sorbent amb un tractament inert, els quals es troben disponibles comercialment. La desorció tèrmica, per la seva banda, i com també s'ha esmentat anteriorment, ofereix una tècnica d'extracció automatitzable, que permet evitar la dilució de la mostra, i la no utilització de solvents tòxics.

Aquest primer treball es completa amb una monitorització de diversos punts al llarg del tractament de les aigües residuals urbanes de dues estacions depuradores diferents, amb la qual es van poder caracteritzar les emissions d'aquest tipus d'instal·lacions, i també efectuar una comparació entre dues estacions de característiques similars.

A més del mostreig actiu amb sorbents, es va pensar en la microextracció en fase sòlida, com una tècnica d'enriquiment alternativa, presentant els avantatges de no requerir solvents orgànics, de ser una tècnica simple, permetent la desorció dels analits directament en el port d'injecció del cromatògraf, i del seu baix cost, ja que requereix un equipament senzill. Aquests avantatges, i el fet que l'aplicació d'aquesta tècnica a la determinació de compostos orgànics sofrats ha estat menys estudiada [9, 10, 11], van motivar el desenvolupament d'un mètode analític per a la determinació dels mateixos set compostos orgànics volàtils sofrats estudiats en el treball anterior, mitjançant microextracció en fase sòlida i cromatografia de gasos-espectrometria de masses. S'avalua també l'estabilitat dels estàndards gasosos generats mitjançant dilució estàtica en bulbs de vidre, i l'efectivitat del mètode per a

[9] K. K. Kleeberg, Y. Liu, M. Jans, M. Schlegelmilch, J. Streese and R. Stegmann, *Waste Manage.*, 25 (2005) 872.

[10] A. T. Nielsen and S. Jonsson, *J. Chromatogr. A*, 963 (2002) 57.

[11] F. Lestremau, V. Desauziers, J. C. Roux and J. L. Fanlo, *J. Chromatogr. A*, 999 (2003) 71.

l'anàlisi de mostres reals procedents de diversos punts d'una planta de tractament de les aigües residuals urbanes, comparant els nivells obtinguts amb aquest mètode amb els obtinguts mitjançant el mètode per enriquiment actiu en sorbents.

Els treballs que s'adjunten a continuació inclouen els resultats obtinguts en aquests estudis. El primer treball ha estat publicat en la revista *Talanta* 74 (2008) 562-569, i el segon treball ha estat acceptat a la mateixa revista (DOI 10.1016/j.talanta.2008.07.027).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

II.2.1 *DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC SULFUR
COMPOUNDS IN THE AIR AT SEWAGE MANAGEMENT
AREAS BY THERMAL DESORPTION AND GAS
CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROMETRY*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

**DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC SULFUR COMPOUNDS IN THE AIR AT
SEWAGE MANAGEMENT AREAS BY THERMAL DESORPTION AND GAS
CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROMETRY**

Maria Rosa Ras, Francesc Borrull and Rosa Maria Marcé

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

Abstract

The concentrations of seven volatile organic sulfur compounds (VOSCs) in air samples were determined by active collection on multisorbent tubes followed by two-stage thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. The compounds studied were ethyl mercaptan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$), dimethyl sulfide ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), carbon disulfide (CS_2), propyl mercaptan ($\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$), butyl mercaptan ($\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$), dimethyl disulfide ($(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$) and 1-pentanethiol ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}$). Active collection on silcosteel multisorbent tubes enabled an air volume of 3000 ml to be sampled without observing breakthrough. This study focused on an exhaustive sampling of several process steps or sections from sewage management plants. A wide range of concentrations were observed. Dimethyl sulfide, carbon disulfide and dimethyl disulfide were the most abundant compounds in all samples, the highest concentrations being $608.5 \mu\text{g m}^{-3}$, $658.5 \mu\text{g m}^{-3}$ and $857.8 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. The less appeared compound was ethyl mercaptan, which was only detected in the sludge digestion process at a maximum concentration of $14.8 \mu\text{g m}^{-3}$. The remaining compounds were detected and measured in about half the samples. The sections with the maximum values of VOSCs involved sludge processes such as mixing, thickening and digestion. The results were also strongly influenced by the design characteristics of the sampling point e.g. whether the sample was taken at a confined site or in the open air.

Keywords: Odour nuisance, sewage management plant, thermal desorption, volatile organic sulfur compounds.

1. INTRODUCTION

In the last two decades interest in the determination of volatile sulfur compounds in the atmosphere has increased. This is mainly due to their effects on the environment (they are responsible for acid deposition and the corrosion of metal structures, etc.), to their toxicity even at very low levels, and to the frequent unpleasant smells associated with them. [1]. Volatile sulphur compounds are sent into the atmosphere from several natural and anthropogenic sources. Natural sulfur compounds such as hydrogen sulfide, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide are released from oceans, marshes, soils, vegetation, and geothermal and volcanic activity [2]. However, the primary emission sources of VOSCs into the atmosphere are anthropogenic [3] and, according to several sources [2], natural emissions constitute roughly 24% of total sulfur emissions, while anthropogenic sulfur emissions, mainly sulfide dioxide, contribute the rest. Volatile sulfur compounds are commonly given off during industrial processes that involve the handling or degradation of organic material. These processes include biogas production, sewage treatment, landfilling, pulp milling and slaughtering [4, 5]. Dimethyl disulfide, for example, is produced by many bacteria and fungi found in wastewater, and carbon disulfide and dimethyl sulfide are formed when the amino acids cysteine and methionine decompose [6].

Volatile sulfur compounds have also been identified as the predominant odorants from bioindustry emissions [7] because of their very low odour threshold and extremely

negative hedonic value. They therefore contribute to odour pollution even when very small amounts are emitted, which annoys many people, especially workers and local residents [2, 3, 7]. Their high toxicity is also well known. The International Labour Organization of the United Nations reports that some sulfur compounds can cause health problems including damage to the human respiratory system even at low concentrations, and that exposure to high levels of VOSCs can be extremely harmful, causing unconsciousness and death [2, 4, 5].

Previous determinations of sulfur compounds have been conducted in the atmosphere with solid adsorbents or cryogenic trapping to concentrate the sulfur compounds, and gas chromatography to determine them [2]. Kim et al. [8] measured the concentrations of several reduced sulfur compounds (hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide and dimethyl disulfide) from municipal landfill gas samples in Korea. Li and Shooter [2] identified carbonyl sulfide, hydrogen sulfide, sulfur dioxide, carbon disulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide and butyl mercaptan in samples from a sewage treatment plant and geothermal areas in Rotorua City (New Zealand). Muezzinoglu [9] also studied the levels of hydrogen sulfide, methyl mercaptan, ethyl mercaptan, 2-propanethiol, dimethylsulfide, dimethyl-disulfide and other organic sulfur compounds in the air at polluted creeks from Izmir, Turkey, and nine volatile sulfur compounds were observed in samples from Swedish biogas production and sewage treatment plants by Nielsen and Jonsson [5,

10]. In a monitoring campaign in a suburban area near an industrial zone in Greece, Vassilakos et al. [3] found hydrogen sulfide, methyl mercaptan, carbonyl sulfide and carbon disulfide in a concentration range of 0.33-10700 ppb(v). Devai and DeLaune [11] also identified hydrogen sulfide, carbonyl sulfide, methanethiol, dimethyl sulfide and carbon disulfide in emissions from wastewater treatment plants.

The determination of volatile sulfur compounds has several difficulties, including their broad range of concentrations, their highly reactive nature, and the complexity of matrices. Therefore, besides the selection of appropriate sorbent material, some special precautions need to be taken in all steps in the analysis of these compounds. The most practical technique for measuring these compounds is a combination of thermal desorption (TD) and gas chromatography (GC), which has been extensively investigated and used in monitoring campaigns [8, 12-17], although many other techniques have been also applied for monitoring VOSCs, such as SPME [2, 4, 5, 18, 19].

The present study attempts to characterise the contribution of VOSCs to odour nuisance in particularly affected areas such as sewage management facilities and their surrounding areas. To do so we developed a method for determining ethyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, propyl mercaptan, butyl mercaptan, dimethyl disulfide and 1-pentantehiol by dynamic adsorption in multibed sorbent tubes, thermal desorption with cryofocusing in a cold trap, and analysis by gas chromatography and mass spectrometry. Then, in order to study

sewage management plant emissions, we conducted an exhaustive sampling campaign of several process points from two sewage treatment areas. Air from several external points close to these kind of installations was analysed in order to determine how these sulfur emissions affect the surrounding areas.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Sorbent tubes

Stainless steel tubes (3½-inch (89 mm) x ¼-inch (6.4 mm) O.D.), SilcoSteel coated (which make them suitable for sampling reactive species) and containing about 400 mg of a multisorbent bed of Tenax TA and Unicarb (Markes International Limited, Llantrisant, UK), were first activated by passing 99.999% pure nitrogen gas at a flow rate of 100 ml min⁻¹ and at temperatures of 100, 200, 300 and 335 °C each for one hour, in accordance with the supplier's recommendations, who also warns not to exceed their maximum temperature of 350°C.

After each use the tubes were reconditioned by cleaning in the same way but for 15 minutes at each temperature, as also recommended the supplier. The clean tubes were capped with ¼ inch brass long-term storage caps with ¼ inch combined PTFE ferrules, coated with aluminium film, stored in hermetically sealable glass jars to prevent any ambient contamination of the sorbents, and used for new analyses within one week. Cleaned tubes were tested and, although some artifacts appeared in blank chromatograms, any of them interfered

with the target compounds.

2.2 Chemical standards and calibration

Ethyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, propyl mercaptan, butyl mercaptan, dimethyl disulfide and 1-pentantehiol were supplied by Aldrich (St. Louis, USA). External calibration was carried out with standards prepared by dilution in methanol for gas chromatography (Merck KGaA, Darmstadt, Germany), ranging between 0.1 and 500 mg l⁻¹. These were freshly prepared at the time of calibration.

External liquid standards were loaded into sorbent tubes by a Calibration Solution Loading Ring (Agilent Technologies, Palo Alto, USA). This was equipped with a tube insert and a gas valve system that allows a 99.999% pure helium flow to pass through the tube at a fixed flow rate of 100 ml min⁻¹. A conventional GC syringe was used to inject 1 µl of each standard dilution into the tube through a septum and this was deposited in the sampling end of the tube. As recommended by the manufacturer, a short time (roughly 20 seconds) elapsed after the injection and before the needle was withdrawn from the septum to allow the VOSCs to fully evaporate and be retained on the sorbent bed while the solvent was purged from the tube. The tube was then immediately desorbed and the analysis performed, under the same conditions followed in the samples.

2.3 Sampling

Volatile sulfur compounds were collected using an air sampling pump (SKC, Eighty

Four, USA) to pump air samples through preconditioned tubes at a flow rate of 50 ml min⁻¹ for 60 minutes. The pumped air volume was therefore 3000 ml. The pump was calibrated using a DFC-HR digital flow meter (Alltech, Deerfield, USA) before and after each sampling, and the flow rate average was used to determine the volume of air sampled.

For field sampling, the tubes were transported in a glass jar inside a refrigerated box at 4°C, and re-placed there immediately after sampling. Samples were analysed as soon as possible, or kept at a 4°C in the refrigerator during storage and analysed the day after sampling.

2.4 Desorption and analysis

Desorption was carried out on a UNITY thermal desorber coupled to an ULTRA automatic sampler (both from Markes International Limited, Llantrisant, UK). The sorbent tube was heated to 200°C and to 300°C, each for 5 minutes, while 99.999% pure helium gas passed through the tube at a rate of 30 ml min⁻¹ to desorb the analytes and focus them into an inert sulfur trap, packed with Tenax TA and Unicarb and designed for sampling volatile sulfur compounds, kept at -10°C by a Peltier cooler. The trap was then heated to 200 °C at 40 °C sec⁻¹ for 3 minutes. The VOSCs were quickly desorbed from the trap and injected into the chromatographic column. A split flow of 10 ml min⁻¹ was applied in both tube and trap desorption [20]. Separation and detection were performed in a 6890N gas chromatograph and a 5973 *inert* mass spectrometer (Agilent Technologies, Palo

Table 1. Target compounds in chromatographic elution order, and their quantifier and qualifier ions. Retention times (t_R), repeatability, expressed as relative standard deviation (%RSD) for the intraday analysis of 100 ng and 1 ng of VOSCs standard ($n=3$), method's detection limit (MDL) and method's quantification limit (MQL).

Nº	Compound	Quantifier ion ^a	Qualifier ion ^a	t_R (min)	%RSD 100 ng ($n=3$)	%RSD 1 ng ($n=3$)	MDL ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MQL ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
1	Ethyl mercaptan	62 (100)	47 (58) 45 (20)	-	4.09	0.8	1.5	0.04	0.07
2	Dimethyl sulfide	62 (100)	47 (83) 45 (50)	-	4.38	0.6	1.2	0.03	0.07
3	Carbon disulfide	76 (100)	44 (11)	-	4.79	1.2	1.9	0.01	0.03
4	Propyl mercaptan	76 (100)	61 (11) 47 (68)	43 (57)	6.83	1.2	2.1	0.04	0.07
5	Butyl mercaptan	90 (70)	56 (100) 61 (20)	47 (31)	9.29	1.3	2.4	0.03	0.07
6	Dimethyl disulfide	94 (100)	79 (50) 61 (12)	64 (10)	9.91	0.8	2.7	0.02	0.07
7	1-Pentanethiol	104 (68)	55 (100) 70 (79)	61 (30)	10.98	0.8	3.3	0.04	0.07

^a The value in italics next to quantifier and qualifier ions are percent abundances of each ion.

Alto, USA), using a TRACSIL Meta.X5 capillary column (60 m, 0.32 mm, 1.0 μm) (TEKNOKROMA, Barcelona, Spain). Helium gas with a purity of 99.999% was used as the carrier at a flow rate of 2 ml min^{-1} . The oven temperature of GC was initially held at 36 $^{\circ}\text{C}$ for 6 minutes, then raised to 220 $^{\circ}\text{C}$ at a rate of 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and held for 3 minutes.

The mass spectrometer acquired data in scan mode with an m/z interval from 35 to 280. The compounds were quantified by a target ion and identified by qualifier ions and retention time. Table 1 shows the target compounds with their retention times, quantifier ions and qualifier ions.

2.5 Real samples

This study focused on an exhaustive sampling of sewage management plants in Tarragona and Reus. Tarragona and Reus are two close cities (separated by 15 kilometres), on the Mediterranean coast in the south of Catalonia, both with populations

of roughly 120000 habitants. The distance between each sewage management plant and its correspondent urban centre is of about 2 Km in both Reus and Tarragona. In this study, special care was taken to compare the concentrations of sulfur compounds in similar areas and at similar processes in the sewage treatment plants, i.e. the sampling points were as similar as possible in each plant. All samples were taken from October to December of 2006, during the day. Moreover, all samples were taken during days when wind speed was lower than 5 ms^{-1} , so that it would interfere in sampling as little as possible.

The structures of the two plants are slightly different, though the basic structure (see Figure 1) is common to both. For example, the Tarragona plant has a sewage sifting system comprising a primary settlement tank, a primary and biologic sludge mixing chamber and a digested sludge buffer tank, but the Reus plant does not. On the other hand, the Reus plant has two primary

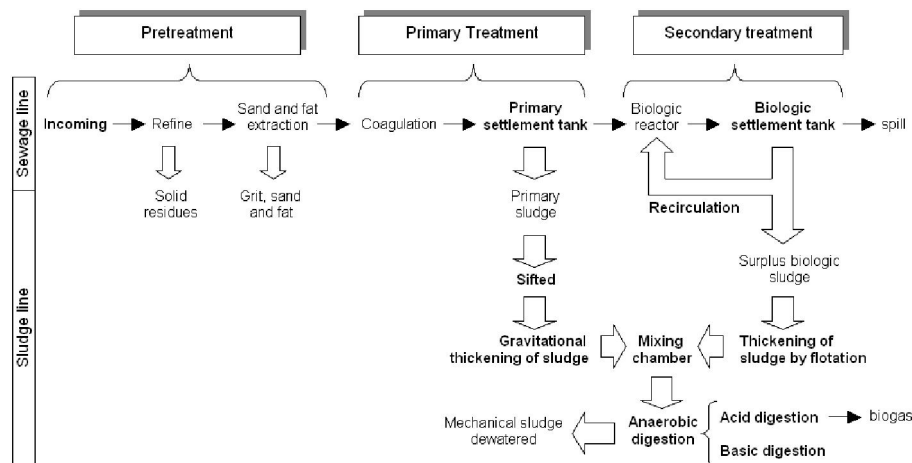


Figure 1. General scheme of a sewage management plant. Sampled sections are in bold

digestion tanks and one secondary digestion tank but the Tarragona plant has only one digestion tank. These differences enabled us to sample the same sewage processing sections in parallel and compare the two sewage management plants.

However, there are also differences in the design of each plant, so several common treatment sections had to be sampled at points with different characteristics. The differences between samples taken in confined spaces and samples taken in open spaces have therefore been considered since, in open spaces, the dispersion of emission gases into the atmosphere will obviously greatly condition the levels of compounds in the air samples. Table 2 shows the treatment sections sampled at both plants and descriptions of each sampling point.

Furthermore, several sites outside these kind of facilities were sampled, e.g. an

external point near a solid waste management plant and an external point near the sewage management plant, where the stink produced by these installations is usually easy to detect. The distance from the plants to these sampled points was of about 50 meters. Air from four urban points in Tarragona city was also analysed.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Method development

3.1.1 Optimisation of thermal desorption parameters

So that the desorption of the target compounds would be optimum, all method conditions were optimised (see section 2). An exhaustive explanation of the optimisation process is not given in this paper, but some criteria and aspects about thermal desorption optimisation are explained in this section.

Table 2. Sampled sections in sewage management plants from Tarragona and Reus, and description of each sampling site.

Tarragona plant sections sampled		Reus plant sections sampled	
Section sampled ^a	Sampling point description	Section sampled ^a	Sampling point description
Raw incoming sewage (a)	Opened chamber	Raw incoming sewage (a)	Opened chamber
Primary settlement tank (b)	Open site upon sewage from the primary treatment	Primary settlement tank (b)	Open site upon sewage from the primary treatment
Primary treated sewage sifted (c)	Closed site where sewage from primary settlement tank is sifted	-	-
Gravitational thickening of sludge (d)	Open site upon the primary sludge	Gravitational thickening of sludge (d)	Open site upon the primary sludge
Biological settlement tank (e)	Open site upon the bio-sewage	Biological settlement tank (e)	Open site upon the bio-sewage
Activated sludge re-circulation (f)	Semi-opened site	Activated sludge re-circulation (f)	Confined site
Thickening of surplus bio-sludge by flotation (g)	Open site upon the bio-sludge	Thickening of surplus bio-sludge by flotation (g)	Confined site
Mixing sludge chamber (h)	Confined site	-	-
Primary or acid digestion tank (i)	Confined site	Two primary or acid digestion tanks (i)	Confined sites
-	-	Secondary or basic digestion tank (j)	Confined site
Sludge buffer tank (k)	Confined site	-	-

^a Blank boxes corresponds to treatment points that does not exist in that plant, and that are present in the other one (same line).

In the first thermal desorption step, the tube desorption temperature and time were chosen to allow the maximum desorption efficiency of the analytes from the sorbent tube, thus avoiding their thermal degradation. In the second step, the trap desorption temperature and time were optimised to achieve the rapid and total desorption of the analytes from the trap, thus avoiding memory effects.

The desorption and split flows were also optimised in both steps. In the tube desorption step, the desorption flow, which corresponds to the sum of the trap flow and

the split flow, was chosen in order to allow a quantitative desorption of analytes into the cool trap. In the trap desorption step, the desorption flow is the sum of the column flow and the split flow, and this must be enough to desorb all the analytes into the chromatographic column. In this step the split flow strongly influences the shape of the chromatographic peaks. The higher split flows help the analytes to focus into the column more quickly, thus avoiding peak tails and improving their resolution, mainly in the most volatile compounds. However, in both steps the split flow obviously determines the response level and,

therefore, the method detection limits. We therefore needed to reach a compromise between a good peak shape and a high response level.

With regard to sampling optimisation, the sample volume had to be determined in order to ensure that no breakthrough volume of each analyte was exceeded during sampling. Two identical sorbent tubes connected in series were used to sample different volumes of a highly contaminated atmosphere at a fixed flow rate. Each tube was then analysed to check for target compounds in the back tube. To obtain the lowest possible method detection limits (MDL), we chose the maximum sample volume.

3.1.2 Instrumental calibration

Instrumental repeatability was determined by triplicate thermal desorption analysis, conducted on the same day and at high and low levels, of 100 ng and 1 ng of target compounds, respectively. For all compounds, repeatability, expressed as relative standard deviation (%RSD), was good (less than 3.4%). All repeatability values are shown in Table 1.

External calibration was performed by analysing diluted standards. Ten calibration levels were used at amounts between 0.1 and 500 ng. Calibration curves showed good linearity and their determination coefficients (r^2) were above 0.999 for all compounds. The lowest calibration level for each compound was taken as the instrumental quantification limit (LOQ) for that compound.

LOQ was 0.1 ng for carbon disulfide, and 0.2 ng for the rest.

The instrumental detection limit (LOD) for each compound was defined as the concentration corresponding to three times the noise of the quantifier ion. The lowest was 0.03 ng for carbon disulfide and the highest was 0.13 ng for ethyl and propyl mercaptan.

In the optimisation of sampling volume, sampling was performed by pumping contaminated air through tubes connected in series (see section 3.1.1.) at a flow rate of 50 ml min⁻¹ and for several times. In this way, air volumes were sampled between 500 and 3000 ml. It was found that, for all volumes of sampled air, all target compounds were quantitatively retained in the front tube and that none of them appeared in the back tube. To obtain the best possible method detection limits, a sampling volume of 3000 ml was chosen. Method detection limits (MDL) and method quantification limits (MQL) for this sample volume are shown in Table 1.

Recovery was determined by thermal desorption analysis of 1 µl of 100 mg l⁻¹ of standard dilution of target compounds and analysis of the same tube in order to check for carryover. Recovery was above 98% for all compounds. Precision in real samples was determined by sampling several sorbent tubes connected in parallel that underwent identical sampling, transport and analytical processes. Precision values ranged between 1.2 and 11.6% ($n=3$).

3.2 Analysis of samples

In the sewage management plants of Tarragona and Reus, preliminary sampling was done by sampling all sections numbered *a* to *k* in Table 2. The most abundant compounds measured in all sections were dimethyl sulfide, carbon disulfide and dimethyl disulfide, which were present in almost all samples. This is in agreement with the study made by Li and Shooter [2], where dimethyl sulfide and carbon disulfide were also present in all samples taken in a wastewater treatment

plant, except for dimethyl disulfide, which the authors only found in two of seven locations sampled. Also, Muezzinoglu [9] found dimethyl sulfide to be one of the major components in emissions from a sewage treatment plant. Propyl mercaptan, butyl mercaptan and pentane thiol were detected in roughly half the sampling points, and the least detected compound was ethyl mercaptan, which was identified only in the primary digestion tank of each plant. Table 3 shows the compounds detected in all sections sampled from these plants.

Table 3. Target compounds identified in both of sewage management plants from Tarragona and Reus, at each sampling point.

Sampling point	Plant ^b	Volatile organic sulfur compounds identified ^c						
		Ethyl mercaptan	Dimethyl sulfide	Carbon disulfide	Propyl mercaptan	Butyl mercaptan	Dimethyl disulfide	Pentane thiol
Raw incoming sewage (a)	T			X			X	X
	R		X	X			X	
Primary settlement tank (b)	T		X	X			X	
	R		X	X	X	X	X	
Primary treated sewage sifted (c)	T		X	X	X	X	X	X
	R	-	-	-	-	-	-	-
Gravitational thickening of sludge (d)	T		X	X	X		X	X
	R		X	X			X	X
Biological settlement tank (e)	T		X				X	
	R		X	X			X	
Activated sludge re-circulation (f)	T		X	X			X	
	R		X	X		X	X	
Thickening of surplus bio-sludge by flotation (g)	T		X	X			X	
	R		X	X		X	X	X
Mixing sludge chamber (h)	T		X	X	X	X	X	
	R	-	-	-	-	-	-	-
Primary or acid digestion tank (tank 1) (i)	T	X	X	X	X		X	X
	R	X	X	X	X	X	X	X
Secondary of basic digestion tank (j)	T	-	-	-	-	-	-	-
	R		X	X			X	
Sludge Buffer tank (k)	T		X	X		X	X	
	R	-	-	-	-	-	-	-

^a Sampled sections described in Table 1, which are present in both plants or only in one of them.

^b T is Tarragona plant and R is Reus plant.

^c Compounds identified in each sampling point are indicated by X. A dash indicate that the section is not present in that plant.

The VOSCs levels were in a wide range of concentrations, depending on the section of treatment sampled and the characteristics of the sampling site. For example, similar low VOSC levels were measured in the raw incoming sewage in (a) the primary settlement tank (b), and the biological settlement tank (e) at both the Tarragona and Reus plants. All measurements were taken in the open air and the concentrations of carbon disulfide, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide were below $5 \mu\text{g m}^{-3}$. Figure 2 shows the sum of total target compounds in all sampled sections from both plants. Levels were similar at both plants for the gravitational thickening of sludge processes (d), which have similar design characteristics. These measurements were also taken in the open air.

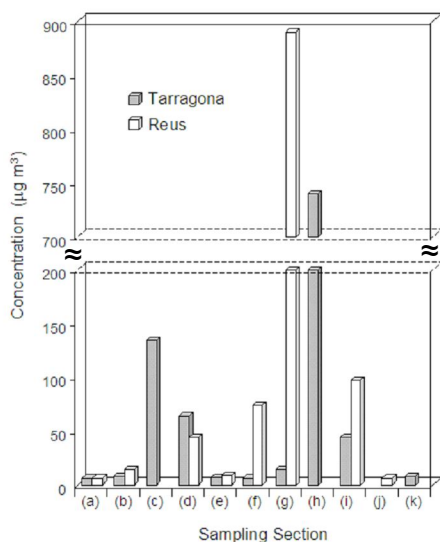


Figure 2. Sum of target compounds concentrations found in all sampled sections, at both Tarragona and Reus plant.

On the other hand, very different levels of VOSCs were found in the sampling sections with different design characteristics. For example, in the activated sludge recirculation process (f), which is an open site in the Tarragona plant and a confined site in the Reus plant, the levels of dimethyl disulfide were four times higher in the Reus plant than in the Tarragona plant. Also, the level of dimethyl sulfide was roughly $35 \mu\text{g m}^{-3}$ in the Reus plant but this compound was undetected in the Tarragona plant. However, the greatest difference was found for the thickening of surplus bio-sludge by flotation (g), where the sum of total target compounds was almost $897 \mu\text{g m}^{-3}$ in the Reus plant and roughly $13 \mu\text{g m}^{-3}$ in the Tarragona plant (see Figure 2). Figure 3 shows the chromatogram for these samples.

As it can be seen in Figure 2, two sampling points, the thickening of bio-sludge by flotation (g) and the mixing sludge chamber (h) from Tarragona plant, presented very high levels of target compounds, with total concentrations of more than $700 \mu\text{g m}^{-3}$. Moreover, high levels ($>50 \mu\text{g m}^{-3}$) were found in three sampling points: the primary treated sewage sifted from Tarragona (c), the gravitational thickening of sludge (d), and the primary digestion tank (i) from both Tarragona and Reus plants. Because of their high levels, these points were chosen for a more extensive sampling in both Tarragona and Reus plants. Ten samples were taken at each point on different days in order to obtain a more representative data base for these sections and compare the levels of both plants at some common sampled sections. Table 4 shows the minimum and maximum concentrations of the target compounds and the total target compounds.

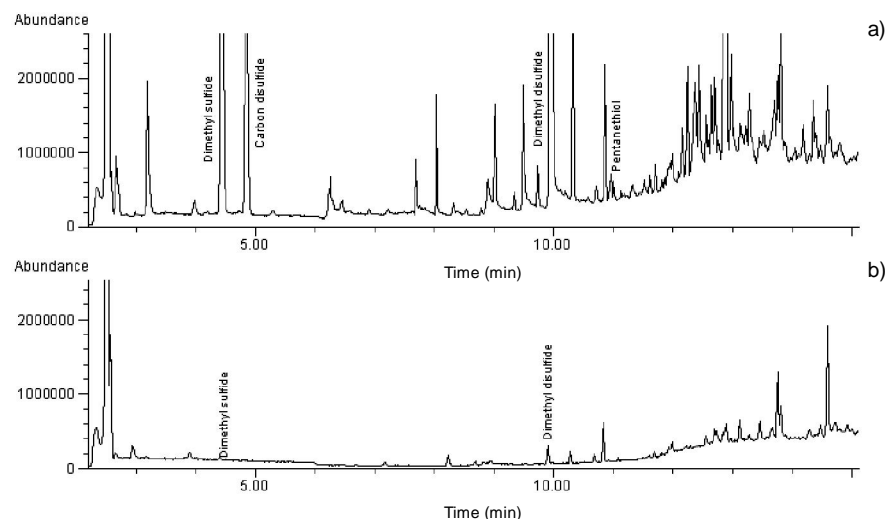


Figure 3. Chromatograms of samples taken in the thickening of surplus bio-sludge by flotation sampling point from a) Reus and b) Tarragona sewage management plants.

In some sampled sections with high levels of VOSCs, a great difference between the maximum and minimum values was observed. This may be due to a wide dispersion between all samples as, for example, in the thickening of surplus by flotation process (g) at the Reus plant, where, in addition to the wide variability in all samples, there was a very poor correlation between the most abundant compounds (dimethyl sulfide, carbon disulfide and dimethyl disulfide). Except for some discrepant samples, which widened the difference between minimum and maximum concentrations, other sections presented more similar values for all samples. For example, the mixing chamber (h) of the Tarragona plant showed high values of carbon disulfide and dimethyl disulfide (over

$200 \mu\text{g m}^{-3}$) except for one sample for which compounds concentrations were below $10 \mu\text{g m}^{-3}$. The levels of carbon disulfide in primary treated sewage sifted (c) from the Tarragona plant also showed poor variability (from 0.3 to $1.9 \mu\text{g m}^{-3}$) and the maximum value of $421.1 \mu\text{g m}^{-3}$ appeared as a discrepancy. These discrepant samples, which could be caused by different atmospheric conditions from those of the other samples or by different technical aspects of the sewage management process, increase the difficulty in finding normal behaviour in VOSCs emissions.

However, the results generally showed good agreement with the preliminary sampling campaign described earlier. For example, if we compare the levels recorded at the

Table 4. Range of volatile organic sulfur compounds concentrations in $\mu\text{g m}^{-3}$ found at sampled sections from Tarragona and Reus ($n=10$)^a.

Target compound	Primary treated sewage sifted (c)	Gravitational thickening of sludge (d)		Thickening of surplus bio-sludge by flotation (g)		Mixing sludge chamber (h)	Primary or acid digestion tank (i)	
	Tarragona	Tarragona	Reus	Tarragona	Reus	Tarragona	Tarragona	Reus
Ethyl mercaptan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.–0.5	0.3–14.8
Dimethyl sulfide	0.7–7.5	1.1–8.6	0.8–4.6	0.4–11.8	31.9–608.5	7.9–28.5	0.3–0.9	0.4–13.7
Carbon disulfide	0.3–421.1	10.4–104.5	4.8–37.3	n.d.–15.9	16.2–525.2	9.8–658.5	1.8–41.5	6.0–25.2
Propyl mercaptan	n.d.–4.8	n.d.–0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.–1.2	n.d.–1.5	n.d.–40.7
Butyl mercaptan	n.d.–1.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.–2.3	n.d.–1.1	n.d.	2.8–6.7
Dimethyl disulfide	8.7–40.3	2.3–16.2	1.1–34.4	1.5–4.2	81.9–857.8	7.1–496.1	0.2–1.4	1.0–12.0
Pentane thiol	n.d.–11.8	n.d.–1.2	n.d.–0.4	n.d.	n.d.–3.1	n.d.	n.d.–0.4	34.1–49.0
Sum of target compounds	9.8–487.1	26.0–121.1	6.7–60.6	2.0–29.1	314.9–1994.7	26.4–1148.4	3.4–43.8	81.2–106.6

^a Minimum value – Maximum value.

common sampled sites, we can see that the results for the gravitational thickening of sludge (d) were similar, but with greater differences in values of carbon disulfide (see Figure 4a, which shows the contribution made by each detected compound to the total).

Also found were large differences in VOSCs levels in common sampled sections with different characteristics. For example, in the thickening of surplus bio-sludge by flotation (g), levels at the Reus plant were different from those at the Tarragona plant. Also, the primary or acid digestion tank (i) was the only section in which ethyl mercaptan was detected (in both plants, though the average concentration was higher at the Reus plant. All the other compounds except for carbon disulfide were also present at higher

concentrations at the Reus plant (see Figure 4b). Also, the highest levels for the total sampling campaign of propyl mercaptan, butyl mercaptan, and pentane thiol were observed in the primary digestion tank at the Reus plant.

To determine the influence of emissions on the surrounding areas, we sampled two points affected by emissions from organic matter decomposition processes. Despite the intense odour detected in the open air at both plants, samples taken at these points showed very low levels of VOSCs. In the sample taken near the solid waste management plant, only butyl mercaptan was detected (at a concentration of $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$). Dimethyl sulfide, dimethyl disulfide and pentanethiol were found in the sampling point external to the sewage management

plant (at concentrations of less than $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$). Moreover, no target compounds were found above the method detection levels at urban points near the sewage plants.

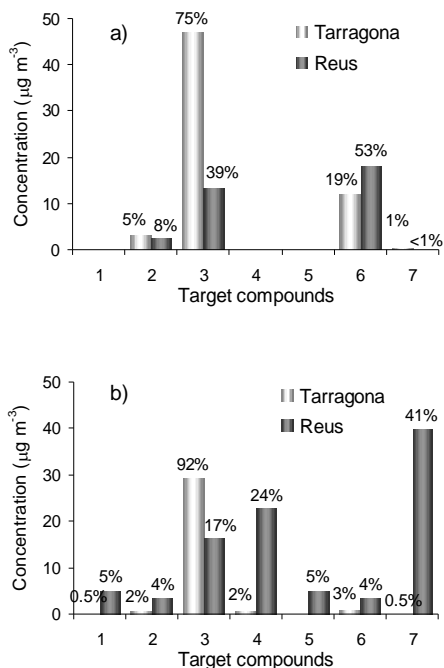


Figure 4. Values of target compounds, numbered in the x-axis as they are presented in Table 1, found in common extensively sampled points from Tarragona and Reus plants: a) gravitational thickening of sludge and b) primary or acid digestion tank. Percentage values on each bar indicate the contribution of that compound at the total of target compounds found in that sampling point.

CONCLUSIONS

An analytical method has been optimised for determining seven volatile organic sulfur compounds in air by TD-GC/MS. The

method presents good recoveries for all compounds. The linearity in the responses and the repeatability for all compounds are also good, and it has showed to be suitable for the determination of VOSCs.

The sampling campaign in the sewage management plants of two similar cities enabled comparisons between some of the common sections in the process. Dimethyl sulfide, carbon disulfide and dimethyl disulfide were the most abundant compounds in all samples. On the other hand, ethyl mercaptan was the least detected compound, appearing only in the primary digestion process. The other compounds were detected and measured in about half the samples. The highest concentrations of target compounds were found in processes involving sludge treatment. These were the mixing sludge chamber, the thickening of surplus bio-sludge by flotation and, less intensely, the primary or acid digestion of sludge. The design characteristics of sampled sections were found to be determinant of VOSC concentration.

Acknowledgement

The authors would like to thank the *Direcció General de Investigació* for financial support (CTM2005 01774), the *Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris I de Recerca* of the *Generalitat de Catalunya* for M.R. Ras' predoctoral grant (2005FI 00018), and both the Tarragona and the Reus Sewage Management Plants for allowing us to perform the sampling.

References

- [1] W. Wardencki, *J. Chromatogr. A*, 793 (1998) 1.
- [2] K.-C. Li and D. Shooter, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 84 (2004) 749.
- [3] C. Vassilakos, A. Papadopoulos, M. Lahaniati, T. Maggos, J. Bartzis and P. Papagianakopoulos, *Fresen. Environ. Bull.*, 11 (2002) 516.
- [4] F. Lestremau, F. A. T. Andersson, V. Desauziers and J. L. Fanlo, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 2626.
- [5] A. T. Nielsen and S. Jonsson, *J. Chromatogr. A*, 963 (2002) 57.
- [6] S. Rappert and R. Müller, *Waste Manage.*, 25 (2005) 887.
- [7] E. Smet and H. Van Langenhove, *Biodegradation*, 9 (1998) 273.
- [8] K.-H. Kim, Y. J. Choi, E. C. Jeon and Y. Sunwoo, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 1103.
- [9] A. Muezzinoglu, *Chemosphere*, 51 (2003) 245.
- [10] A. T. Nielsen and S. Jonsson, *Analyst*, 127 (2002) 045.
- [11] I. Devai and R. D. DeLaune, *Water Environ. Res.*, 71 (1999) 203.
- [12] K.-H. Kim, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 6765.
- [13] K.-H. Kim, D.-W. Ju and S.-W. Joo, *Talanta*, 67 (2005) 955.
- [14] K.-H. Kim, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 86 (2006) 805.
- [15] K.-H. Kim, G.-H. Choi, Y.-J. Choi, H.-N. Song, H.-S. Yang and J.-M. Oh, *Talanta*, 68 (2005) 1713.
- [16] K.-H. Kim, *Atmos. Environ.*, 39 (2004) 2235.
- [17] K.-H. Kim, H. Swan, Z.-H. Shon, G. Lee, J. Kim and C.-H. Kang, *Chemosphere*, 54 (2004) 515.
- [18] C. Haberhauer-Troyer, E. Rosenberg and M. Grasserbauer, *J. Chromatogr. A*, 848 (1999) 305.
- [19] E. Davoli, M. L. Gangai, L. Morselli and D. Tonelli, *Chemosphere*, 51 (2003) 357.
- [20] M. R. Ras-Mallorquí, R. M. Marcé-Recasens and F. Borrull-Ballarín, *Talanta*, 72 (2007) 941.

II.2.2 *SOLID - PHASE MICROEXTRACTION - GAS
CHROMATOGRAPHY TO DETERMINE VOLATILE
ORGANIC SULFUR COMPOUNDS IN THE AIR AT
SEWAGE TREATMENT PLANTS*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

**SOLID-PHASE MICROEXTRACTION – GAS CHROMATOGRAPHY TO DETERMINE
VOLATILE ORGANIC SULFUR COMPOUNDS IN THE AIR AT SEWAGE TREATMENT
PLANTS**

Maria Rosa Ras, Rosa Maria Marcé and Francesc Borrull

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

Abstract

Solid-phase microextraction (SPME) was applied to the determination of seven volatile organic sulfur compounds (VOSCs), which were analysed by gas chromatography-mass spectrometry. The compounds studied were ethyl mercaptan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$), dimethyl sulfide ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), carbon disulfide (CS_2), propyl mercaptan ($\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$), butyl mercaptan ($\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$), dimethyl disulfide ($(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$) and 1-pentanethiol ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}$). Temperature and time conditions of SPME extraction were optimised and the method was validated, with good linearity in a calibration range between 0.1 and 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$. Method detection limits ranged between 0.01 and 0.08 $\mu\text{g m}^{-3}$ and method quantification limits were between 0.10 and 0.25 $\mu\text{g m}^{-3}$, allowing real samples taken from several different areas of a sewage treatment plant to be analysed. Repeatability of the method between samples went from 5.6% for pentanethiol up to 14.2% for carbon disulfide, and concentrations of total target compounds were found between 18 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 529 $\mu\text{g m}^{-3}$, depending on the sampling site.

Keywords: Air monitoring, carboxen-polydimethylsiloxane, sewage treatment plant, solid-phase microextraction, volatile organic sulfur compounds.

1. INTRODUCTION

In the past two decades there has been increasing interest in detecting volatile sulfur compounds (VSCs) in the atmosphere. This is mainly due to their effects on the environment, to their toxicity even at very low levels, and to the frequent unpleasant smells associated with them [1]. Volatile sulfur compounds are released into the atmosphere from several natural and anthropogenic sources. Natural sulfur compounds such as hydrogen sulfide, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide are released from oceans, marshes, soils, vegetation, and geothermal and volcanic activity [2]. Anthropogenic VSCs are commonly discharged during industrial processes that involve the handling or degradation of organic material. These processes include biogas production, sewage treatment, landfilling, pulp milling and slaughtering [3, 4]. VSCs have also been identified as the predominant odorants from bioindustry emissions [5] because of their very low odour threshold and extremely negative hedonic value. They therefore contribute to odour pollution even when very small amounts are emitted, which is bothersome to the population, especially workers and local residents [2, 5, 6]. Moreover, exposure to high levels of VSCs can lead to unconsciousness and even death [3].

VSCs, which includes volatile organic sulfur compounds (VOSCs) and the inorganic species SH_2 and SO_2 , are generally determined in air by means of gas chromatography (GC), and detected using mass spectrometry (MS), a specific sulfur detector, like the sulfur chemiluminescence

detector (SCD) or a pulsed flame photometric detector (PFPD). Since these compounds are present in the air at very low concentrations, the analytical methods employed to detect them must also include an enrichment step [7]. Volatile organic sulfur compounds (VOSCs) have been determined in the atmosphere using solid adsorbents or cryogenic trapping to concentrate the sulfur compounds and gas chromatography has been used to separate them [6, 8-12]. In these methods, air is pumped through a solid sorbent, and analytes are thermally desorbed and transferred to a cool trap - a process which requires expensive equipment and is quite time consuming.

As an alternative to solid sorbent enrichment methods, solid-phase microextraction (SPME) has been used, being a solvent-free enrichment method that combines sampling and preconcentration of analytes in a single step [13, 14], without the need for expensive devices. Numerous studies have used SPME to determine volatile organic compounds in many different matrices, applying SPME to the headspace of both liquid and solid samples [15-18]. SPME has also been applied to the analysis of air samples [15, 19] by extraction from air collected in containers or sampling bags [14, 20-22], field extraction [23-25], or extraction from the headspace of previously enriched solid sorbents [26, 27], to determine VOCs in general, and to determine VOSCs in particular [2, 4, 7, 28-30]. For example, Li and Shooter [2] detected carbonyl sulfide, hydrogen sulfide, sulfur dioxide, carbon disulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide and butyl mercaptan in air samples from a sewage

treatment plant and geothermal areas in Rotorua City (New Zealand) by air sampling in Tedlar bags and analysis using SPME-GC/PFPD, and Nielsen and Jonsson [4] quantified nine VOSCs in samples collected in Tedlar bags from Swedish biogas production and sewage treatment plants and analysed them using SPME-GC/MS.

There are several difficulties associated with detecting VOSCs, including their broad range of concentrations, their highly reactive nature, and the complexity of matrices. Special precautions therefore need to be taken in all steps of their analysis. In the SPME extraction process, fibre selection is an important step and several studies comparing different SPME fibres have observed that the most effective coating for extracting VOSCs is Carboxen-Polydimethylsiloxane (Car-PDMS) fibre coating. This coating does, however, present some limitations, such as competitive adsorption which leads to inaccurate quantification [4, 21, 28, 29]. Calibration problems have also been studied through determining the effects of temperature and relative humidity on sampling extraction [14, 31, 32], or by comparing equilibrium and non-equilibrium extraction approaches [33]. Another characteristic of using SPME for air-samples is the need for standard gas mixtures; several methods of generating them through dynamic or static dilution [19, 34, 35] have been described.

This study aims to develop a method for determining a group of seven VOSCs, ethyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, propyl mercaptan, butyl mercaptan, dimethyl disulfide and 1-

pentanethiol through field collection of samples in glass bulbs, subsequent extraction using Car-PDMS SPME fibre, and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. This method is applied to analyse real samples taken from several points during the sewage treatment process.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Chemicals and reagents

Ethyl mercaptan, dimethyl sulfide, carbon disulfide, propyl mercaptan, butyl mercaptan, dimethyl disulfide and 1-pentanethiol were supplied by Aldrich (St. Louis, USA), and standard solutions were prepared in methanol for gas chromatography (Merck KGaA, Darmstadt, Germany). Helium with a purity of 99.999% was used as the carrier gas, and 99.999% pure nitrogen gas was used to clean the glass sampling bulbs.

2.2 Instruments and materials

Glass sampling bulbs with a volume of 0.5 l (Supelco, Bellefonte, USA) were used for the static generation of standard gas and field sampling. Carboxen-Polydimethylsiloxane (Car-PDMS) fibre (Supelco, Bellefonte, USA) was used for SPME extraction. An air sampling pump (SKC, Eighty Four, USA) was used for field sampling of air into the glass bulbs.

VOSCs were determined in a 6890N gas chromatograph coupled to a 5973 *inert* mass spectrometer (Agilent Technologies, Palo Alto, USA). The analytes were desorbed into a split/splitless injector

equipped with a Merlin microseal (Supelco, Bellefonte, USA), and separated into a TRACSIL Meta.X5 capillary column (60 m, 0.32 mm, 1.0 μm) (TEKNOKROMA, Barcelona, Spain).

2.3 Standard generation

The glass sampling bulbs had been previously cleaned with gentle flow nitrogen gas at a flow rate of 50 ml min^{-1} for 1 hour. Mixed standard solutions of the target compounds in methanol ranging between 0.01 mg l^{-1} and 100 mg l^{-1} were prepared at the time of calibration from a concentrated mixed solution of 2000 mg l^{-1} in methanol, which was kept at 4°C. Standard gas was generated by injecting 5 μl of standard solution with a syringe through the septum into a clean glass bulb. The bulb was then kept at a temperature of 100°C for 20 seconds and then cooled to room temperature for 10 minutes [14].

2.4 Analytical procedure

The Car-PDMS fibre, previously conditioned and kept in the split/splitless injector of the GC in order to prevent contamination, was placed in the bulb by inserting the needle through the septum. The fibre was then exposed to analytes for 45 min at room temperature. The fibre was then retracted into the needle and the needle withdrawn. The needle was immediately put into the injector of GC to desorb the analytes and focus them onto the chromatographic column.

The temperature of the injector was 200°C and the splitless injection mode was run for 2 min with a subsequent purge flow of 10 ml

min^{-1} . The fibre was kept in the injector until the end of the analysis or until the next extraction to prevent contamination. Column flow was 2 ml min^{-1} and the oven temperature was initially maintained at 36 °C for 6 minutes, then raised to 220 °C at a rate of 30 °C min^{-1} and maintained for 10 minutes. The mass spectrometer acquired data in SIM mode. The compounds were quantified using a target ion and confirmed using qualifier ions and retention time.

2.5 Field sampling

Clean glass bulbs were transported to the field sampling site in a refrigerated box. At the sampling site the air sampling pump was connected to one of the ends of a glass bulb and air was pumped through it at a flow rate of 100 ml min^{-1} for 10 min in order to allow the nitrogen gas to be completely displaced by the sampled air. The stopcocks were then immediately closed and the bulb was returned to the refrigerated box. Samples were subsequently transported to the laboratory, where the sample bulbs were removed from the refrigerated box and equilibrated for 10 min at room temperature. All samples were extracted and analysed within 3 hours.

Samples were taken from a sewage management plant at several sampling points located at the sites of different plant processes: the gravitational thickening of sludge, biological settlement tank, thickening of surplus bio-sludge by flotation and the primary or acid digestion tank. The differences between samples taken in confined spaces and samples taken in open spaces have therefore been considered, as in open spaces the dispersion of emission

gases into the atmosphere will obviously greatly influence the levels of compounds in the air samples.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Mixed gas standards

The reproducibility and stability of the mixed gas standards was tested in order to evaluate adsorption processes through direct injection analysis, directly injecting with a gas-tight syringe 20 μl of a 4 mg l^{-1} standard gas, generated by adding 200 μl of a mixed solution of 10000 mg l^{-1} , into a clean bulb, as described in section 2.3. Standard gas was analysed in triplicate, immediately after it was generated and then one, two and three hours later. Repeatability of the triplicate analysis, expressed as relative standard deviation (%RSD) ranged between 0.8% and 2.3%. We also found good stability of the standard gas in the studied

periods, which assured us of the stability of the real samples during the process of their collection in the field, transportation to the laboratory and their analysis within a maximum period of 3 hours.

3.2 Gas chromatography-mass spectrometry analysis

We compared the responses of the analysis of 1 μl of a standard solution of 0.05 mg l^{-1} in selected ion monitoring (SIM) and in full-scan acquisition modes. SIM mode was chosen as the acquisition method despite the loss of information about other organic compounds present in the samples, because although we found only a slight increase in responses in SIM mode, we observed much lower deviations in responses in SIM than in full-scan, in addition to the lower detection limits achieved with SIM mode. Table 1 shows the instrumental detection limits obtained from the direct injection analysis in SIM acquisition mode.

Table 1. Target compounds in chromatographic elution order, their quantifier and qualifier ions, and retention times (t_R). Repeatability and instrumental detection limits for the direct injection of gas standard

Nº	Compound	Quantifier ion	Qualifier ion ^a	t_R (min)	LOD ^b (ng)	
1	Ethyl mercaptan	62 (100)	47 (58) 45 (20)	-	3.8	0.001
2	Dimethyl sulfide	62 (100)	47 (83) 45 (50)	-	4.1	0.001
3	Carbon disulfide	76 (100)	44 (11) -	-	4.5	0.001
4	Propyl mercaptan	76 (100)	61 (11) 47 (68)	43 (57)	6.6	0.004
5	Butyl mercaptan	90 (70)	56 (100) 61 (20)	47 (31)	9.9	0.003
6	Dimethyl disulfide	94 (100)	79 (50) 61 (12)	64 (10)	10.8	0.001
7	1-Pentanethiol	104 (68)	55 (100) 70 (79)	61 (30)	12.4	0.002

^a The values in italics next to the qualifier ions are the percent abundances of each ion

^b Instrumental detection limits, taken as the concentration corresponding to three times the noise of the quantifier ion, in the direct injection analysis in SIM mode acquisition

3.3 SPME optimisation

SPME fibres of Carboxen and Polydimethylsiloxane (Car-PDMS) with a 75 μm coating thickness were selected for the extraction of compounds because according to the literature this is the most suitable fibre for the extraction of VOCs [2-4], showing higher sensitivity and reproducibility compared to other fibres such as PDMS, or Divinylbenzene (DVB)/PDMS [28, 29, 31].

The optimum SPME desorption temperature was studied in order to achieve a total desorption of analytes from the fibre during the injection time in splitless mode and to prevent the thermal decomposition of the analytes. Desorption temperatures of 180, 200 and 250°C were tested by means of analysing standard gas mixtures of 10 $\mu\text{g m}^{-3}$, generated by injecting 5 μl of a 1 mg l^{-1} standard solution into a 0.5 l clean glass bulb. Triplicate analysis at each temperature showed that the increase in response with temperature was not, in general, statistically significant. However, of the three analyses we found lower deviations, expressed as a percentage of relative standard deviation (%RSD), at the desorption temperature of 200°C (from 1% to 7%), than at 180°C (from 3% to 16%) or 250°C (from 2% to 18%). A temperature of 200°C was therefore fixed as the optimum value.

Extraction time was optimised and, using the desorption conditions described above, periods of 15, 30, 45 and 60 min were tested by analysing 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ gas standard mixtures, each one in triplicate. In this case, an increase in response could be seen from 15 min to 45 min, when analytes reached

equilibrium conditions between both the gas and fibre phases. With longer extraction times, we found differing increased responses for most compounds, and as can be seen in Figure 1, the response of carbon disulfide even decreased slightly. Ambient temperature conditions for SPME extraction in the range of $22\pm 1^\circ\text{C}$ were used in order to make the method easier to employ.

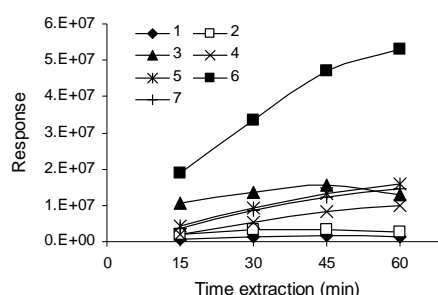


Figure 1. Variation of response with time extraction in SPME, for seven target compounds, numbered as in Table 1.

3.4 Method validation

For the calibration, we analysed standard gas mixtures of several concentrations ranging between 0.1 and 2500 $\mu\text{g m}^{-3}$, generated by the injection of 5 μl of standard solutions ranging from 0.01 and 250 mg l^{-1} into 0.5 l glass bulbs. All compounds showed good linear correlation up to 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$, while at higher concentrations, a loss of linearity was observed in the responses of all compounds. Although pentanethiol maintained linearity up to 2500 $\mu\text{g m}^{-3}$ ($r^2 = 0.992$), linearity intervals were fixed at up to 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$ for all compounds, as they are usually found below this concentration in real samples. Thus, seven standard levels

between 0.1 and 1000 $\mu\text{g m}^{-3}$ were used for external calibration, with determination coefficients above 0.994, as can be seen in Table 2. The lowest calibration levels, which ranged from 0.10 and 0.25 $\mu\text{g m}^{-3}$, were taken as the method quantification limits (MQL). The method detection limit (MDL) for

each compound was defined as the concentration corresponding to three times the noise of the quantifier ion in the SPME analysis. Values were between 0.01 $\mu\text{g m}^{-3}$ for carbon disulfide, and 0.08 $\mu\text{g m}^{-3}$ for ethyl mercaptan. The MQLs and MDLs of the seven target compounds are shown in Table 2.

Table 2. Method's validation parameters for the SPME-GC/MS determination of VOCs in air samples

Nº	Compound	MDL ^a ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MQL ^b ($\mu\text{g m}^{-3}$)	r^2	SPME Repeat. ^c (%RSD, $n=3$)	SPME Reprod. ^d (%RSD, $n=3$)	Method's Repeat. ^e (%RSD, $n=3$)
1	Ethyl mercaptan	0.026	0.25	0.997	2.1	4.3	7.7
2	Dimethyl sulfide	0.017	0.15	0.994	1.8	5.1	6.4
3	Carbon disulfide	0.003	0.10	0.995	5.2	6.7	14.2
4	Propyl mercaptan	0.041	0.25	0.999	2.3	5.9	12.0
5	Butyl mercaptan	0.014	0.25	1.000	3.8	4.5	11.6
6	Dimethyl disulfide	0.015	0.25	0.998	2.8	7.3	13.3
7	1-Pentanethiol	0.017	0.25	0.999	2.1	5.2	5.6

^a Method's detection limits, taken as the concentration corresponding to three times the noise of the quantifier ion.

^b Method's quantification limits, taken as the lowest calibration level.

^c Repeatability of the SPME analysis of a 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ standard gas mixture.

^d Reproducibility interday of the SPME analysis of a 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ standard gas mixture.

^e Repeatability among real samples, determined by sampling three bulbs in parallel, that underwent identical sampling, transport and analytical processes.

SPME recoveries were determined through the analysis of a 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ standard gas mixture and comparison with direct injection calibration. Recoveries were found to be similar to the values presented in the literature and ranged between 4% and 25%.

Repeatability was obtained through the triplicate SPME analysis of a 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ standard gas mixture. For all compounds repeatability, expressed as relative standard deviation (%RSD), was good, ranging between 1.8% and 5.2%. Reproducibility,

defined as the %RSD of a triplicate SPME interday analysis, was also checked through the analysis of a 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ standard gas mixture and obtained good results with %RSD less than 7.4%. Repeatability of the method, defined as the repeatability between real samples, was determined by sampling three bulbs in parallel that underwent identical sampling, transport and analytical processes. Values, expressed as %RSD, ranged between 5.6% and 14.2%. Repeatability, reproducibility and method repeatability values can be seen in Table 2.

Table 3. Average levels of volatile organic sulfur compounds in $\mu\text{g m}^{-3}$ found at the sampled sections of a sewage management plant ($n=2$).

No.	Compound	Gravitational thickening of sludge	Biological settlement tank	Thickening of sludge by flotation	Primary digestion tank
1	Ethyl mercaptan	n.d. ^a	n.d.	21.7	20.0
2	Dimethyl sulfide	5.9	23.9	380.1	1.7
3	Carbon disulfide	2.5	2.5	8.2	9.8
4	Propyl mercaptan	3.4	4.0	50.3	66.3
5	Butyl mercaptan	3.9	4.1	33.2	7.9
6	Dimethyl disulfide	n.d.	n.d.	31.6	0.5
7	1-Pentanethiol	3.0	n.q. ^a	3.8	22.1

^a n.d.: compound not detected (value < MDL); n.q.: compound no quantified (value < MQL).

3.5 Sample analysis

Samples were taken from different sections of the sewage treatment process at a wastewater treatment plant. The sections sampled were the gravitational thickening of sludge area, which receives the primary sludge collected from the primary settlement tank; the biological settlement tank located next to the biological treatment tank, which receives the bio-sewage; the thickening of surplus bio-sludge by flotation area, which receives the sludge from the biological settlement tank; and the primary or acid digestion tank, which receives the sludge from the gravitational thickening and thickening by flotation areas. The design characteristics of each sampling site were different, and while samples from the gravitational thickening of sludge area and biological settlement tank were taken in the open air, samples from the thickening of sludge by flotation area and primary digestion tank were taken in confined spaces. Samples were taken from the four sites on two different days. The average

concentrations for individual compounds found at each site, which showed relative standard deviations (%RSD) between 10% and 17%, are shown in Table 3.

The most abundant compound found was dimethyl sulfide, which was detected at all four sampling sites and appeared at a high concentration of $380.1 \mu\text{g m}^{-3}$ in the thickening of sludge by flotation area. This compound was also measured at high concentrations (about $2000 \mu\text{g m}^{-3}$) by Nielsen et al. [4] in an outdoor air sample taken during the loading of digested sludge at a sewage treatment plant. The next highest concentrations found were those of propyl mercaptan, butyl mercaptan and dimethyl disulfide, although the levels recorded varied greatly depending on the sampling site.

As can be seen in Table 3, the total VOSCs found at the open-air sites – the gravitational thickening of sludge area and biological settlement tank – were less than $50 \mu\text{g m}^{-3}$, while the total VOSCs found in the confined

sites were over $100 \mu\text{g m}^{-3}$. Previous studies have shown that the design of the sewage treatment plant sections from which samples are collected determine VOSC concentrations [12]. Li and Shooter [2] also found higher levels of VOSCs in sampling sites at a sewage treatment plant with little ventilation than in other, open-air sampling sites. Furthermore, concentrations of individual compounds were generally

higher at confined sites, and we found similarities among the concentrations at open sites, and among those at confined sites, such as in the case of ethyl mercaptan, carbon disulfide and propyl mercaptan. On the other hand, levels of dimethyl sulfide varied greatly at all the sampling sites. Figures 2a and 2b show the chromatograms of samples taken at both confined sample sites.

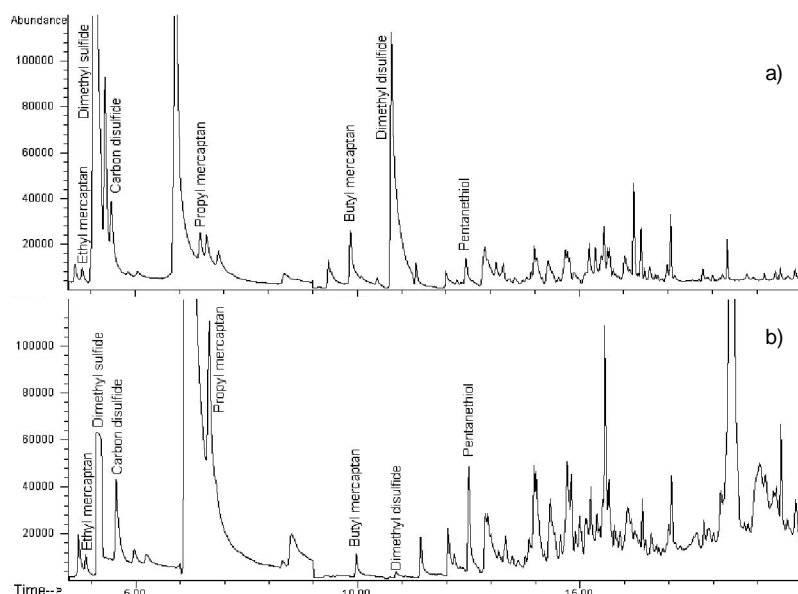


Figure 2. Chromatogram of two samples taken in a) thickening of surplus bio-sludge by flotation and b) primary digestion tank, from a sewage management plant

If we compare these results with those obtained in a previous study carried out in winter 2006 [12], in which target compounds were determined by active sampling, thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, we can see that in general, the total VOSC concentrations

found in both studies are consistent. Figure 3 compares the results of this study with regard to the gravitational thickening of sludge area, thickening of sludge by flotation area and primary digestion tank, with the range of concentrations found in a previous study of the same sampling points.

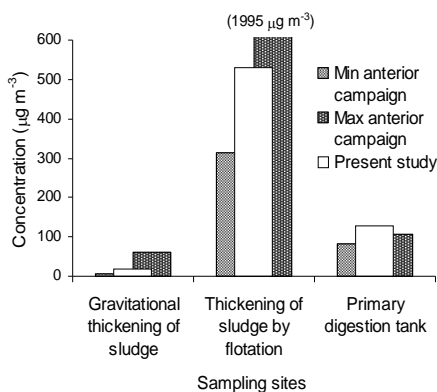


Figure 3. Comparison of levels found in present work with minimum and maximum levels found at the same sampling points in anterior campaign

CONCLUSIONS

We have developed an analytical method for determining seven volatile organic sulfur compounds in air by means of Car-PDMS SPME fibre extraction of grab samples, and analysis by gas chromatography and mass spectrometry. The method showed good detection and quantification limits in SIM acquisition mode as well as good precision values. Linear intervals allowed us to determine compounds in real samples. Finally, the SPME method was found to be suitable for the quantification of complex samples, offering an alternative method using easy and simple instrumentation to detect VOSCs.

Acknowledgements

The authors would like to thank the *Direcció General de Investigació* for financial support (CTM2005 01774), the *Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de*

Recerca of the Generalitat de Catalunya for M.R. Ras' predoctoral grant (2005FI 00018), and the Reus Sewage Management Plant for allowing us to take samples.

References

- [1] W. Wardencki, *J. Chromatogr. A*, 793 (1998) 1.
- [2] K.-C. Li and D. Shooter, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 84 (2004) 749.
- [3] F. Lestremou, F. A. T. Andersson, V. Desauziers and J. L. Fanlo, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 2626.
- [4] A. T. Nielsen and S. Jonsson, *J. Chromatogr. A*, 963 (2002) 57.
- [5] E. Smet and H. Van Langenhove, *Biodegradation*, 9 (1998) 273.
- [6] C. Vassilakos, A. Papadopoulos, M. Lahaniati, T. Maggos, J. Bartzis and P. Papagianakopoulos, *Fresen. Environ. Bull.*, 11 (2002) 516.
- [7] A. T. Nielsen and S. Jonsson, *Analyst*, 127 (2002) 045.
- [8] A. Muezzinoglu, *Chemosphere*, 51 (2003) 245.
- [9] K.-H. Kim, Y. J. Choi, E. C. Jeon and Y. Sunwoo, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 1103.
- [10] K.-H. Kim, H. Swan, Z.-H. Shon, G. Lee, J. Kim and C.-H. Kang, *Chemosphere*, 54 (2004) 515.
- [11] I. Devai and R. D. DeLaune, *Water Environ. Res.*, 71 (1999) 203.
- [12] M. R. Ras, F. Borrull and R. M. Marcé, *Talanta*, 74 (2008) 562.
- [13] Y. Chen and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 2004.
- [14] M. Chai and J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 693.

- [15] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte and H. Van Langenhove, *J. Chromatogr. A*, 1153 (2007) 130.
- [16] P. Pastore, G. Favaro, D. Badocco and I. Lavagnini, *Chemosphere*, 95 (2005) 741.
- [17] K. Ridgway, S. P. D. Lalljie and R. M. Smith, *J. Chromatogr. A*, 1153 (2007) 36.
- [18] F. M. Musteata and J. Pawliszyn, *Trends Anal. Chem.*, 26 (2007) 36.
- [19] J. Namiesnik, B. Zygmunt and A. Jastrzebska, *J. Chromatogr. A*, 885 (2000) 405.
- [20] J. Lee, S. M. Hwang, D. W. Lee and G. S. Heo, *B. Kor. Chem. Soc.*, 23 (2002) 488.
- [21] V. Larroque, V. Desauziers and P. Mocho, *J. Environ. Monitor.*, 8 (2006) 106.
- [22] G. Mangani, A. Berloni and M. Maione, *J. Chromatogr. A*, 988 (2003) 167.
- [23] M. Jia, J. A. Koziel and J. Pawliszyn, *Field. Anal. Chem. Tech.*, 4(2-3) (2000) 73.
- [24] K. Li, A. Santilli, M. Goldthorp, S. Whitar, P. Lambert and M. Fingas, *J. Hazard. Mater.*, 83 (2001) 83.
- [25] S. Tumbiolo, J. F. Gal, P. C. Maria and O. Zerbinati, *Ann. Chim.*, 95 (2005) 757.
- [26] A. Saba, A. Cuzzola, A. Raffaelli, S. Pucci and P. Salvadori, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 15 (2001) 2404.
- [27] C. Domeño, F. Martínez and L. Campo, *Anal. Chim. Acta*, 524 (2004) 51.
- [28] K. K. Kleeberg, Y. Liu, M. Jans, M. Schlegelmilch, J. Streese and R. Stegmann, *Waste Manage.*, 25 (2005) 872.
- [29] F. Lestremau, V. Desauziers, J. C. Roux and J. L. Fanlo, *J. Chromatogr. A*, 999 (2003) 71.
- [30] E. Davoli, M. L. Gangai, L. Morselli and D. Tonelli, *Chemosphere*, 51 (2003) 357.
- [31] C. Haberhauer-Troyer, E. Rosenberg and M. Grasserbauer, *J. Chromatogr. A*, 848 (1999) 305.
- [32] J. Namiesnik, D. Gorlo, W. Zygmunt and B. Zygmunt, *Analysis*, 26 (1998) 170.
- [33] V. Larroque, V. Desauziers and P. Mocho, *Anal. Bioanal. Chem.*, 386 (2006) 1457.
- [34] J. A. Koziel, P. A. Martos and J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 1025 (2004) 3.
- [35] G. Xiong and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 2446.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

II.2.3 DISCUSSIÓ DE RESULTATS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

En la determinació de compostos orgànics volàtils sofrats, es va escollir de forma inicial el mètode amb mostreig actiu amb sorbent i desorció tèrmica, degut als clars avantatges que aquesta tècnica ja va presentar en la determinació dels compostos orgànics volàtils.

En el cas de la determinació dels compostos orgànics sofrats, però, cal tenir en compte les característiques reactives d'aquests compostos, en especial, sobre les superfícies metàl·liques. Així, es van utilitzar tubs amb sorbent amb tractament inertitzant SilcoSteel, procés en el qual el tub d'acer inoxidable i la malla de retenció frontal del tub es recobreixen amb una finíssima capa de quars. Els sorbents emprats van ser els Tenax TA i Unicarb, els quals no van mostrar, a diferència del que es va observar en la determinació dels VOCs, pics interferents amb els analits. Això va permetre obtenir uns límits de detecció molt baixos.

També cal tenir present la baixa estabilitat tèrmica d'aquests compostos, i per això, en l'optimització del procés de desorció es va considerar aplicar una primera temperatura no molt alta, de 200°C, per tal de desorbir els compostos més volàtils evitant la seva degradació tèrmica, mentre que una segona temperatura més elevada, de 300°C, permetia la desorció dels compostos menys volàtils retinguts en el sorbent. Mentre que en el mètode per la determinació dels VOCs no es va aplicar divisió de flux en la desorció del tub amb la finalitat d'incrementar la sensibilitat de mètode, sí que es va aplicar en aquest cas, ja que tècnicament és recomanable. Encara que la divisió de flux significa la pèrdua d'una part de la mostra, això no va comportar un problema greu en la sensibilitat del mètode, tenint en compte els baixos límits de detecció obtinguts.

La desorció de la trampa es va poder dur a terme a una temperatura no molt elevada (200°C), i amb un temps de 3 minuts es va observar una completa desorció de tots els compostos, no observant efectes memòria en les posteriors anàlisis. Per altra banda, els compostos més volàtils van presentar inicialment cues, les quals podien empitjorar la resolució dels pics. L'optimització del flux de divisió en la desorció de la trampa freda va permetre l'obtenció de pics cromatogràfics sensiblement més

estrets, al millorar la transferència d'aquests compostos a la columna, reduint així aquest problema.

Amb els sorbents utilitzats es va poder mostrejar un volum de mostra de 3000 ml sense observar pèrdua dels compostos d'interès, el qual va permetre assolir nivells de detecció molt baixos. En la validació del mètode, aquest va mostrar bons límits de quantificació, que van ser de $0.03 \mu\text{g m}^{-3}$ per al dimetilsulfur, i de $0.07 \mu\text{g m}^{-3}$ per a la resta de compostos.

El mètode per a la determinació de VOSCs mitjançant SPME, cromatografia de gasos-espectrometria de masses es va desenvolupar com una tècnica alternativa al mostreig actiu en sorbents, amb el clar avantatge de no requerir l'equipament necessari en la desorció tèrmica. A més, existeixen dispositius comercials per al mostreig en el camp amb la fibra d'SPME (SPME Portable Field Sampler de Supelco, Bellefonte, E.U.A.), però degut als problemes que comporta la calibració en aquest tipus d'anàlisi, i les possibles pèrdues d'analits en la fibra, es va preferir realitzar el mostreig en contenidors, i, concretament, el mostreig es va realitzar en bulbs de vidre de 500 ml, en els quals la mostra s'hi va introduir mitjançant bombeig. Posteriorment, el bulb es transportava al laboratori, on s'efectuava l'anàlisi.

Així i tot, el mostreig amb bulb presenta diverses limitacions, com la incomoditat del seu transport i el nombre de mostres limitat al nombre de bulbs. També és necessària una acurada neteja dels bulbs, amb un flux de 50 ml min^{-1} de nitrogen del 99.999% de puresa, durant una hora.

Pel que fa a la calibració, la generació d'estàndards gasosos no presenta un inconvenient, després de comprovar la seva reproduïbilitat i estabilitat en el temps, encara que no va ser possible arribar a uns límits de quantificació més propers als límits de detecció, degut a la pèrdua de linealitat a concentracions més baixes de $0.10 \mu\text{g m}^{-3}$. En aquesta ocasió, i a diferència del treball anterior, es va realitzar l'adquisició en mode SIM, que, encara que va comportar una pèrdua d'informació

qualitativa de la mostra, va representar la millora de la relació senyal/soroll així com de la repetibilitat de l'anàlisi, sobretot a concentracions molt baixes.

En l'optimització de les condicions de l'extracció, la qual es va realitzar a temperatura ambient per tal de facilitar el procés, es va comprovar que un temps de 45 minuts permetien assolir l'equilibri dels analits entre la mostra i la fibra, sense presentar pèrdua en la linealitat de la seva resposta. Així mateix, temperatures de desorció d'entre 180 i 250°C van mostrar resultats similars pel que fa a recuperació dels compostos, i es va escollir realitzar la desorció a 200°C per les menors desviacions observades en una anàlisi per triplicat.

El mètode mitjançant SPME va mostrar límits de detecció similars als obtinguts amb el mètode anterior (excepte pel dimetildisulfur), ja que, malgrat el menor volum de mostra mostrejat en aquest cas i la menor capacitat d'enriquiment que presenta l'SPME, no es va aplicar divisió de flux en la desorció de la fibra, i l'adquisició es va realitzar en mode SIM. Així, els límits de detecció van ser de 0.003 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel dimetilsulfur, i d'entre 0.01 i 0.03 $\mu\text{g m}^{-3}$ per la resta de compostos. Aquests valors són similars o lleugerament inferiors que els obtinguts per Haberhauer-Troyer *et al.* [1], que van estar compresos entre 0.01 i 0.09 $\mu\text{g m}^{-3}$ pel dimetilsulfur, isopropilmercaptà i isobutilmercaptà, en un mètode en què utilitzaven la mateixa fibra d'SPME de Car-PDMS, amb un detector d'emissió atòmica (AED). En canvi, són molt menors que els aconseguits per Davoli *et al.* [2] amb un límit de detecció per al dimetildisulfur de 0.19 $\mu\text{g m}^{-3}$, utilitzant també una fibra de Car-PDMS i realitzant la detecció amb MS en mode *full scan*.

Malgrat això, els límits de quantificació obtinguts van ser més elevats amb el mètode mitjançant SPME (d'entre 0.1 i 0.25 $\mu\text{g m}^{-3}$) que amb el mètode mitjançant mostreig actiu amb sorbents i desorció tèrmica. Tot i que la linealitat del mètode va començar

[1] C. Haberhauer-Troyer, E. Rosenberg and M. Grasserbauer, *J. Chromatogr. A*, 848 (1999) 305.
[2] E. Davoli, M. L. Gangai, L. Morselli and D. Tonelli, *Chemosphere*, 51 (2003) 357.

a disminuir a partir de $1000 \mu\text{g m}^{-3}$, les concentracions mesurades en les mostres van estar per sota d'aquest valor, podent ser, per tant, quantificades.

Si es compara la repetibilitat de l'anàlisi mitjançant SPME, aquesta va donar valors de desviació estàndard relativa d'entre 1.8 i 5.2%, menors que els trobats per Haberhauer-Troyer *et al.* [1], i que van estar compresos entre 4 i 11%. La repetibilitat del mètode global va ser similar al mètode amb mostreig actiu en sorbents i desorció tèrmica, encara que lleugerament major en el cas del mètode amb SPME (valors de desviació estàndard relativa d'entre 5.6 i 14.2%). Aquests valors van ser també menors que els obtinguts per Li *et al.* [3], i que van ser d'entre 9 i 17% per disulfur de carboni, etilmercaptà, dimetilsulfur i dimetildisulfur, utilitzant una fibra de Car-PDMS.

Encara que el mètode amb SPME presenta bons límits de detecció i quantificació i bona precisió, que la fa adequada per l'anàlisi de mostres reals, els clars avantatges de la desorció tèrmica pel que fa, sobretot, a la simplicitat del mostreig i a la capacitat d'automatització de l'anàlisi, fan que aquesta tècnica resulti més pràctica a l'hora de la monitorització d'aquests compostos. Malgrat això, l'SPME es mostra, degut a la senzillesa de l'instrumental requerit, com una tècnica alternativa en el cas de no disposar de l'equipament necessari per a la desorció tèrmica.

Les campanya de monitorització en les dues estacions depuradores d'aigües residuals va permetre obtenir dades sobre les emissions d'aquests compostos, en les diferents etapes del seu procés. Els compost més abundant en tots els casos va ser el sulfur de dimetil, el qual, tal i com s'esmenta al primer article presentat, ja ha estat trobat per altres autors com un dels principals components en les emissions d'aquest tipus de plantes [4] i, encara que el disseny de cada punt de mostreig va resultar determinant en els nivells observats, les concentracions més elevades de VOSCs es van mesurar en els processos de tractament de fangs. Així, les concentracions més elevades es van mesurar en el tanc d'espessiment de fangs mitjançant flotació de Reus i en la cambra de mescla de fangs de Tarragona. Es va

[3] K.-C. Li and D. Shooter, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 84 (2004) 749.

[4] A. Muezzinoglu, D. Sponza, I. Koken, N. Alpaslan, A. Akyarlı and N. Oztüre, *Water Air Soil Poll.*, 123 (2000) 245.

observar, a més, una concordança entre els nivells trobats en l'estudi realitzat amb mostreig actiu amb sorbent i en l'estudi realitzat amb SPME.

Pel que fa a la influència que aquestes emissions tenen en les àrees dels voltants, les mostres corresponents van mostrar un baix nivell d'aquests compostos, inferior als $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$, mentre que no van ser detectats en mostres urbanes, tot i que els límits de detecció i quantificació del mètode, els quals són de sub-ppts, eren molt inferiors als llindars d'olor d'aquests compostos, que, tal i com s'ha esmentat amb anterioritat, es troben entre 0.3 i 100 ppb. Així, es pot concloure que, tot i haver-se mesurat alts nivells d'aquests compostos en algunes de les seccions de les plantes depuradores d'aigües residuals, les males olors detectades en punts de mostreig propers a aquestes instal·lacions no presenten la contribució d'aquests compostos a la mescla resultant d'olors.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

II.3 DETERMINACIÓ D'HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

Per tal de completar aquest estudi de contaminants orgànics en aire urbà i industrial del Camp de Tarragona, es va considerar incloure una família de compostos orgànics semivolàtils, els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs). Els PAHs constitueixen un ampli grup de compostos amb dos o més anells aromàtics i estan caracteritzats per la seva presència generalitzada en el medi ambient, deguda a la seva emissió en processos pirolítics, originant-se per la incompleta combustió de materials orgànics durant activitats industrials i domèstiques, i també durant el refinament del petroli i la manufactura de productes químics.

La toxicitat dels PAHs és ben coneguda i, per exemple, estudis en animals han demostrat que l'exposició als PAHs causa danys en la pell i el sistema immunològic a curt i llarg termini [1]. Malgrat això, la principal causa de la preocupació sobre la seva presència en el medi ambient és deguda al potencial carcinogènic i mutagènic d'alguns d'ells. Així, l'Agència Internacional per la Recerca en Càncer (IARC) ha classificat el benzo[*a*]antracè i el benzo[*a*]pirè com a probables carcinògens en humans, i el benzo[*b*]fluorantè, el benzo[*k*]fluorantè i l'indeno[1,2,3-*cd*]pirè com a possibles carcinògens en humans [2]. Al nostre país, l'Institut Nacional de Seguretat i Higiene en el Treball (INSHT) classifica, d'entre els 16 PAHs determinats en aquest estudi, el benzo[*a*]antracè, el benzo[*b*]fluorantè, el benzo[*k*]fluorantè i el benzo[*a*]pirè com a substàncies que es poden considerar carcinogèniques per a l'home, i tenen assignada la frase R45, "pot causar càncer". El benzo[*a*]pirè, a més, té assignades, entre d'altres, les frases R46 "pot causar alteracions genètiques hereditàries", i R49 "pot causar càncer per inhalació" [3].

Davant de les anteriors consideracions, i tenint en compte l'àmplia presència industrial en el Camp de Tarragona, a més a més de dues plantes incineradores de residus urbans i industrials, i el fet de la manca de dades existents sobre els nivells

-
- [1] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*, <http://www.atsdr.cdc.gov> (consulta: 30 abril 2008).
- [2] IARC, International Agency for Research on Cancer, 1998. *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data, Vol. 32*, <http://monographs.iarc.fr/> (consulta: 30 abril 2008).
- [3] INSHT, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2007. <http://www.mtas.es/insht> (consulta: 28 abril 2008).

d'aquests compostos a l'atmosfera d'aquesta regió, es va creure convenient en la present Tesi Doctoral realitzar un estudi sobre la presència de PAHs a l'atmosfera del Camp de Tarragona, per tal de disposar d'informació sobre els seus nivells en diferents àrees industrials de la zona i, així mateix, també en àrees urbanes, on les concentracions d'aquest compostos estan més influenciades pel trànsit.

El mètode usual per a la determinació dels PAHs, i amb la qual nosaltres vam considerar iniciar aquest estudi, és el mostreig actiu de grans volums de la fase particulada en filtres de fibra de quars, i de la fase gasosa en cartutxos d'escuma de poliuretà (PUF) o de reïnes amberlite (XAD-2), amb posterior desorció amb solvent orgànic i anàlisi mitjançant cromatografia de gasos-espectrometria de masses. Pel que fa a la desorció amb solvent del cartutx i del filtre, els mètodes més utilitzats són l'extracció amb Soxhlet i el bany d'ultrasons, i, més recentment, la desorció assistida amb microones i l'extracció pressuritzada amb solvent, encara que també s'ha utilitzat, de forma menys freqüent, l'extracció amb fluids supercrítics. Els solvents orgànics més utilitzats són diclorometà, hexà, acetona o toluè, entre d'altres.

Pel que fa a la presa de mostra, alguns estudis només realitzen el mostreig en filtres i obtenen informació sobre els PAHs més pesats i amb més anells aromàtics, els quals tenen més potencial carcinogènic. Malgrat que els PAHs més lleugers, presents de forma predominant en la fase vapor, tenen menys propietats carcinogèniques i mutagèniques, són els més abundants en les atmosferes urbanes, i reaccionen amb altres compostos presents en elles, formant derivats tòxics. Així, l'anàlisi d'ambdues fraccions, particulada i gasosa, es considera necessària per tal de poder avaluar el contingut total de PAHs presents a l'aire [4].

L'objectiu dels treballs que es presenten a continuació és la determinació dels 16 hidrocarburs aromàtics policíclics considerats prioritaris per la Agència Americana de Protecció Mediambiental (EPA), en la fase gasosa i particulada de mostres d'aire en diversos punts del Camp de Tarragona. La determinació d'aquests compostos s'ha

[4] S. S. Park, Y. J. Kim and C. H. Kang, *Atmos. Environ.*, 36 (2002) 2917.

dut a terme, en el primer treball que es presenta, mitjançant el mostreig actiu de la fase gasosa en cartutxos d'escuma de poliuretà (PUF), i de la fase particulada en filtres de microfibra de quars, amb la posterior extracció amb solvent orgànic assistida per ultrasons i anàlisi per cromatografia de gasos - espectrometria de masses. Així mateix, es realitza, en el marc d'un conveni signat amb l'Observatori de Salut i Medi Ambient del Camp de Tarragona, que pertany al Servei Regional de l'Agència de Protecció de la Salut de la Generalitat de Catalunya, una monitorització preliminar d'aquests compostos en quatre punts diferents del Camp de Tarragona, la qual ha permès obtenir unes primeres dades sobre la presència d'aquests compostos en aquesta zona. El mostreig ha anat a càrrec del Laboratori de Toxicologia i Salut Mediambiental de la Universitat Rovira i Virgili. Dos dels punts escollits van estar ubicats a la ciutat de Tarragona, un d'ells en un edifici situat al nucli antic de la ciutat, i l'altre, en un edifici situat prop de la Plaça Imperial Tàrraco, un dels punts de la ciutat amb més intensitat de trànsit. Aquests dos llocs apareixen a la Figura II.5. Els altres dos punts han estat situats en nuclis urbans propers a zones industrials, concretament, a Bonavista, població situada a la vora del Complex Industrial Sud, i al Morell, població molt pròxima al Complex Industrial Nord (veure Figura II.1).

En el segon treball es realitza el desenvolupament d'un mètode analític basat en l'anterior, en el qual s'ha substituït l'extracció assistida per sonicació per l'extracció pressuritzada amb solvent. Aquesta tècnica comporta una sèrie d'importants avantatges respecte als mètodes convencionals amb ultrasons o Soxhlet, molt útils a l'hora de l'establiment d'anàlisis rutinàries en el cas de posteriors monitoritzacions continuades d'aquests compostos, com l'estalvi de temps i manipulació des mostres, a més d'un menor consum de dissolvent. L'eficàcia de l'extracció s'aconsegueix mitjançant l'aplicació de temperatures i pressions elevades, afavorint el procés d'extracció degut a la desorció de l'analit i a la seva difusió a través de la matriu.



Figura II.5 Plànol de la ciutat de Tarragona, amb els dos punts de mostreig: la Plaça Imperial Tàrraco, i el nucli antic de la ciutat.

L'extracció pressuritzada amb solvent ha mostrat ser una tècnica igual o més eficient que l'extracció Soxhlet [5] i ha estat utilitzada per a l'extracció de diversos compostos de mostres sòlides i biològiques [6], aliments [7] i mostres mediambientals, com per exemple, fangs de depuradora [8]. Aquesta tècnica s'ha utilitzat també per a la recuperació de PAHs de diverses matrius mediambientals, com sòls i sediments [9]. Alguns estudis han utilitzat aquesta tècnica per a l'extracció de PAHs recollits de mostres atmosfèriques en PUFs i filtres, com, per exemple, Di Filippo *et al.* [10], els quals van determinar PAHs i nitroPAHs en matèria particulada, extraient els filtres mostrejats amb PLE, utilitzant diclorometà i acetona com a solvent, o Ravindra *et al.*

-
- [5] M. D. David and J. N. Seiber, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3038.
[6] R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, P. Revilla-Ruiz and J. Hernández-Méndez, *J. Chromatogr. A*, 1089 (2005) 1.
[7] J. A. Mendiola, M. Herrero, A. Cifuentes and E. Ibanez, *J. Chromatogr. A*, 1152 (2007) 234.
[8] A. Nieto, F. Borrull, R. M. Marcé and E. Pocurull, *J. Sep. Sci.*, 30 (2007) 979.
[9] S. Lundstedt, B. Van Bavel, P. Haglund, M. Tysklind and L. Öberg, *J. Chromatogr. A*, 883 (2000) 151.
[10] P. Di Filippo, C. Riccardi, C. Gariazzo, F. Incoronato, D. Pomata, S. Spicaglia and A. Cecinato, *J. Environ. Monitor.*, 9 (2007) 275.

[11], els quals mostregen la fase gasosa i particulada de l'aire, i extrauen els filtres i els PUFs amb PLE, utilitzant també diclorometà i acetona. Tot i això, en aquests treballs no s'aporta una detallada optimització del procés d'extracció, la qual hauria d'estar encaminada a aconseguir bones recuperacions dels compostos estudiats amb un menor temps d'anàlisi i consum de solvent.

Així, en l'estudi realitzat a la present tesi doctoral, s'ha optimitzat l'extracció pressuritzada amb solvent per als 16 PAHs estudiats, amb l'objectiu d'aconseguir minimitzar el consum de dissolvent, així com el temps d'anàlisi, tant per a l'extracció de filtres de fibra de quars, com per PUFs. S'ha comparat el nou mètode, pel que fa a les recuperacions de l'extracció i a les recuperacions totals, amb el mètode amb extracció assistida per ultrasons. També, i per tal d'avaluar la seva viabilitat en mostres reals, s'ha aplicat a l'anàlisi de mostres recollides a Perafort, població situada a poca distància del Complex Industrial Nord (veure Figura II.1).

Els treballs que s'adjunten a continuació inclouen els resultats obtinguts en aquests estudis. El primer ha estat enviat a la revista *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, i està pendent de publicació, mentre que el segon ha estat enviat a la revista *Journal of Separation Science*, i està pendent d'acceptació.

[11] K. Ravindra, L. Bencs, E. Wauters, J. de Hoog, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Berghmans and R. Van Grieken, *Atmos. Environ.*, 40 (2006) 771.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

II.3.1 *ATMOSPHERIC LEVELS OF POLYCYCLIC AROMATIC
HYDROCARBONS IN GAS AND PARTICULATE PHASES
FROM TARRAGONA REGION*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

ATMOSPHERIC LEVELS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN GAS AND PARTICULATE PHASES FROM TARRAGONA REGION

Maria Rosa Ras^a, Rosa Maria Marcé^a, Anna Cuadras^b, Montse Mari^c, Martí Nadal^c and Francesc Borrull^a

^aDepartament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Catalonia, Spain; ^bObservatori de Salut i Medi Ambient del Camp de Tarragona, Servei Regional de l'Agència de Protecció de la Salut de la Generalitat de Catalunya, Catalonia, Spain ^cLaboratori de Toxicologia i Salut Mediambiental, Facultat de Medicina, Universitat Rovira i Virgili, Reus, Catalonia, Spain

Abstract

The atmospheric levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric samples taken at two urban sites and two sites near industrial areas of Tarragona region (Catalonia, Spain), where one of the most important petrochemical complexes in the South of Europe is located, were determined. Gas and particulate phase of air were separately sampled and analysed. Concentrations of 16 PAHs studied ranged from 4.2 ng m⁻³ to 22.5 ng m⁻³, with predominant levels of PAHs appearing in gas phase (approx. 90% of total PAHs). In all samples, the most abundant compounds were phenanthrene, with a contribution to total PAHs between 32% to 44%, followed by naphthalene, fluorene and fluoranthene (contribution range: 10%-22%). The levels of total PAHs expressed as benzo[a]pyrene toxic equivalent factors (BaP_{TEF}), were lower than 0.06 ng m⁻³.

Keywords: Gas/particle partitioning, industrial air, polycyclic aromatic hydrocarbons, Tarragona region, urban air.

1. INTRODUCTION

PAHs are a large group of semi-volatile organic compounds composed of two or more fused aromatic rings. They are widely present in environmental media, including air, water and aquatic systems, soils and sediments, and biological samples [1-3]. Because of their physico-chemical properties, especially nonpolarity and hydrophobicity, they are highly persistent in the environment [4]. Although different sources of PAHs has been described, around 90% of their emission have been estimated to be anthropogenic [5]. These mainly include pyrolytic processes, such as the incomplete combustion of organic materials during the industrial activities, residential heating, power generation, incineration and vehicle emissions. PAHs are also emitted by petrochemical industries, during petroleum cracking and refining, as well as during chemical manufacturing [4, 6]. Moreover, they can be transformed to more toxic compounds by chemical reactions such as sulfonation, nitration, photo-oxidation [7], or even photodegradation [8].

Studies on animals have shown that PAHs can cause harmful effects on the skin, body fluids, and they can even lead to death after prolonged exposure, according with the Agency for Toxic Substances and Disease Registry [9]. Moreover, a strong historical reason to study PAHs is the evidence that some of these hydrocarbons have carcinogenic and mutagenic activity. The

International Agency for Research on Cancer classified benzo[a]anthracene and benzo[a]pyrene as probable human carcinogens, and benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene and indeno[1,2,3-cd]pyrene as possible human carcinogens [10]. Meanwhile, the United States Environment Protection Agency classified benzo[a]pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, dibenzo[a,h]anthracene and indeno[1,2,3-cd]pyrene as probable human carcinogens, as well as naphthalene as possible human carcinogen, establishing a list of 16 unsubstituted PAHs as priority pollutants[11]. European Community has established the objective value in ambient air for benzo[a]pyrene of 1 ng m^{-3} , since 31st December 2012 [12].

To date, many authors have reported PAH concentrations from urban air from various parts of the world. The results of some recent studies are summarized (Table 1). As can be seen, several studies reported PAHs on both, gas and particulate phase, but others only in filters. PAHs levels at highly traffic-affected urban areas [5, 13-18], and at industrial areas [18-21] have been reported.

PAH determination in air is habitually carried out either by gas (GC) or high performance liquid chromatography (HPLC), and interest compounds are detected by fluorescence (FD), when HPLC is used, of mass spectrometry (MS), when GC is used.

Table 1. Summary of several studies of PAHs in various cities around the world.

City	PAHs	Studied area	Concentration (ng m ⁻³)		Sampling	Extraction	Solvent	Analysis	Ref.
			Particulate	Gas					
Guangzhou (China)	13 PAHs	Urban 1	70.84–93.60	-	24, 48 h	Sonication (F)	DCM (P, F)	GC-MS	[5]
		Urban 2	32.47–153.74	-					
		Suburban	39.21	-					
Seoul (Korea)	16 PAHs	Urban	26.25 ± 29.40	63.03 ± 47.48	24 h	SFE (P ^a) Sonication (F ^a)	DCM (P, F)	GC-MS	[13]
Athens (Greece)	20 PAHs	Urban Coastal	4.94 ± 1.70 1.33	25.96 ± 4.53 22.23	12, 24 h	Soxhlet (P, F)	MeOH/DCM (P, F)	GC-MS	[14]
Guangzhou (China)	37 PAHs	Urban	298.5 (at 0 metres) 134.4 (at 25 metres)		24 h	Soxhlet (P) Sonication (F)	DCM (P, F)	GC-MS	[15]
Athens (Greece)	7 PAHs	Urban	33.4 ± 69.3 Flu ^b 1.9 ± 2.1 Phen ^b	112 ± 94.1 Flu 37.4 ± 2.07 Phen	4, 24 h	Sonication (P, F)	Acetone/ cyclohexane (P), DCM (F)	GC-FID	[16]
Nova Delhi (India)	16 PAHs	Urban	668 ± 399 (2002) 672 ± 388 (2003)	- -	24 h	Sonication (F)	Toluene (F)	GC-FID	[17]
Bursa (Turkey)	16 PAHs	Urban-industrial	44 ± 39	412 ± 537	24 h	Soxhlet (P, F)	DCM/ petroleum ether (P, F)	GC-MS	[18]
Prato (Italia)	15 PAHs	Industrial	14.0 ± 5.58	45.5 ± 23.9	12 h	Sonication (F) Soxhlet (P)	Acetone/ petroleum ether (P), DCM (F)	HPLC- UVD, FD	[19]
Brisbane (Australia)	16 PAHs	Urban	0.458 ± 0.346	1.596 ± 0.659	2, 24 h	Sonication (X ^a , F)	DCM/hexane DCM/acetone (X, F)	GC-MS	[20]
		Bus st.	5.955 ± 1.526	13.29 ± 9.47					
		Industrial Suburban	0.020 ± 0.001 1.163 ± 1.042	0.421 ± 0.377 1.011 ± 0.278					
Flanders (Belgium)	16 PAHs	Rural Urban Refinery	0.9 8.7 3.9	15.6 45.7 110	24 h	PLE (P, F)	DCM/acetone (P, F)	HPLC- UVD, FD	[21]

^a P = PUF, F = filters, X = XAD-2.

^b Flu = fluorene, Phen = phenanthrene.

The physico-chemical and toxicity properties of PAHs can vary according to their chemical structure and molecular weight. Most of the PAHs present in air which have low vapour pressure are adsorbed on particles [4]. Many studies only collected the particulate phase, by using filters, providing wide information about the multi-ringed heavier PAHs, which have the highest carcinogenic potential, by using an easier sampling method. Although the lightest PAHs, predominantly present in vapour phase, have weaker carcinogenic and mutagenic properties, they are the most abundant in the urban atmospheres, contributing to their toxicity. Moreover, they react with other pollutants to form more toxic derivatives. In order to estimate the total PAH level both the vapour and particulate phases must be collected and analysed [13, 22].

In Tarragona, a region in the south of Catalonia (Spain), one of the most important petrochemical centre in the south of Europe is located, which includes chemical industry, an oil refinery and a large industrial port. In recent years, public concern over possible adverse health effects for the population living near this industrial complex has increased [6, 23]. As a response to this concern, studies of PAHs in soil and vegetation samples has been carried out in this area [1, 24]. However, to the best of our knowledge, investigations concerning the levels of atmospheric PAHs in this region have not been conducted up to date. Since inhalation is a major pathway of exposure to airborne chemical substances, information obtained on the chemical composition of the urban air samples may assist the assessment of potential human health risks [25]. In this

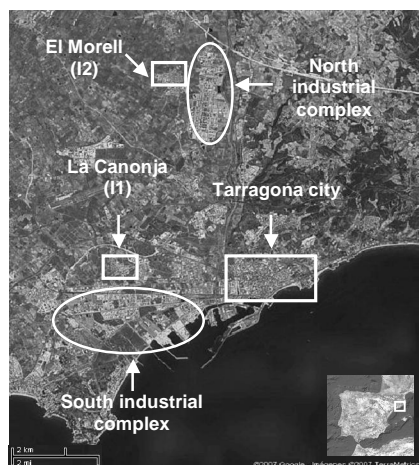
paper, the results of a monitoring campaign to determine 16 PAHs in airborne samples, taken at different urban and industrial sectors at the Tarragona region, are presented.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Sampled sites

Sampling campaign was carried out at two urban sites, and at two sites near industrial areas from Tarragona region, which are influenced by urban traffic and petrochemical industry emissions, respectively. Moreover, due to the high toxicity of studied compounds, the sampling points were located at different schools from these sites. Schools from urban sampling points were located in the urban area of Tarragona city: Vidal i Barraquer (U1), and l'Estonnac-L'Ensenyança (U2) (Figure 1). U1 is a school located at the centre of the city, with high traffic intensity, when the main access roads to the city meet, whereas U2 is located on the historical centre of the city, with narrow streets and low affluence of traffic. On the other hand, schools near industrial points were sited in two villages of Tarragona Region: High School Coll Blanc (I1), from La Canonja, and High School El Morell (I2), from El Morell (Figure 1(a)). Due to their location, La Canonja and El Morell are highly influenced by industrial emissions from South and North complexes, respectively, which are the main and most extensive industrial areas of the region. South complex groups a great variety of chemical factories, while an oil refinery and other petrochemical industry are sited in North complex.

Four samples were consecutively taken for 4 days at each sampling point, for a total of 16 daily samples, and all samples were taken in April and May 2007.



a)



b)

Figure 1. Map of a) Tarragona region and b) urban sampling sites in Tarragona city.

2.2 Sampling procedure

Sampling was performed by using a TE-1000 PUF Poly-Urethane Foam High Volume Air Sampler (Tisch Environmental, Inc., Village of Cleves, Ohio, USA), working at a flow of approximately $0.2 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, for 24 hours, meeting the specifications of TO-13 Method [26]. Around 288 m^3 of air were collected in each sample. PAHs present in the particulate phase were trapped on QFFs (diameter 102 mm), while PAHs present in gas phase were collected on PUFs of 76 mm length (Long Polyurethane Vapour Collection Substrate) (Pacwill Environmental, Ontario, Canada), precleaned by Soxhlet extraction with dichloromethane for 24 hours, and subsequently dried in a vacuum desiccator. Atmospheric conditions of temperature and pressure, as well as sampling flow rate and time, were taken for each sample. The sampled QFFs and PUFs were introduced in a glass amber jar with screwed top and kept at -24°C until the moment of their analysis.

2.3 Sample treatment

PAHs were extracted from QFFs and PUFs by a sonication bath (JP Selecta, S.A., Barcelona, Spain). The PAHs contained in each PUF and QFF were initially extracted with 150 ml and 50 ml, respectively, of dichloromethane:hexane (3:1, v/v). Subsequently, a further extraction was done with the same volumes of dichloromethane:acetone (7:3, v/v). Each extraction lasted for thirty minutes. Solvents used were 99.9% pure dichloromethane Pestipur, 99% pure *n*-hexane for analysis (SDS, Toulouse, France), and 99.8% pure acetone

Chromasolv (Riedel de-Haën, Seelze, Germany). Both extracts were mixed, thermalised at 50 °C in a water bath and their volume was reduced to about 2 ml using a R-114 rotary evaporator (Büchi, Flawil, Swiss). Preconcentrated extracts were passed through 0.45 µm porous syringe filters, and, finally, they were reduced to dryness by a gentle flow of 99.999% pure nitrogen gas. Prior to the chromatographic analysis, analytes were redissolved in 1 ml of 9:1 *n*-hexane to dichloromethane, with previous addition of 20 µL of internal standard solution of 50 mg l⁻¹, to obtain a concentration of 1 mg l⁻¹.

2.4 Chromatographic analysis

Compounds were chromatographically separated by injection of 1 µL of sample extracts in a gas chromatograph 6890N, and detected by a mass spectrometer 5973 *inert* (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) in splitless mode, using 99.999% pure helium as carrier gas, at a flow rate of 1 ml min⁻¹, in constant flow mode. The chromatographic column was a capillary column FactorFour VF-5ms, 5% methyl-phenyl 95% dimethyl-polisiloxane (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) (Varian, Palo Alto, USA). The injector was set at a temperature of 270°C, and the oven temperature of GC was initially held at 100°C for 4 min, raised to 290°C at a rate of 6°C min⁻¹, and finally held for 10 min. The total chromatographic analysis time was less than 46 min. The mass spectrometer acquired data in scan mode with an *m/z* interval from 35 to 280. The compounds were quantified by a target ion and identified by retention time and two qualifier ions (Table 2).

Internal standard calibration was done by using deuterated PAHs with a similar analytical behaviour to target compounds. They were d₈-naphthalene for naphthalene, d₁₀-acenaphthene for acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, indeno[1,2,3-*cd*]pyrene, dibenzo[*a,h*]anthracene and dibenzo[*g,h,i*]perylene, d₁₀-phenanthrene for phenanthrene, anthracene and fluoranthene, d₁₂-chrysene for pyrene, benzo[*a*]anthracene and chrysene, and d₁₂-perylene for benzo[*k*]fluoranthene and benzo[*a*]pyrene [26]. Acenaphthylene, indeno[1,2,3-*cd*]pyrene, d₈-naphthalene, d₁₂-chrysene and d₁₂-perylene were acquired from Supelco (Bellefonte, USA), while the remaining standard compounds were purchased from Sigma Aldrich (Saint Louis, Missouri, USA).

Individual standard solutions of 2000 mg l⁻¹ were separately prepared for each one of the 16 PAHs and 5 internal standards, in *n*-hexane:dichloromethane (9:1, v/v). These solutions were used to prepare a mixed standard solution of 100 mg l⁻¹ of 16 PAHs, and a mixed standard solution of 5 internal standards, in the same solvent mixture. All these solutions were kept in glass amber vials with screwed tops with septum, and stored at about 4°C. Seven calibration levels were freshly prepared at the moment of calibration, also in *n*-hexane:dichloromethane (9:1, v/v), from the mixed solution of 100 mg l⁻¹ of 16 PAHs, at seven different concentrations between 0.01 and 50 mg l⁻¹, adding the necessary volume of mixed internal standard solution of 50 mg l⁻¹, to get a concentration of 1 mg l⁻¹ of internal standard in every calibration level.

Table 2. Target compounds in chromatographic elution order, and their characteristics, retention times (t_R), and quantifier and qualifier ions. Recoveries and repeatability for both PUF and filter analysis.

Compound	t_R (min)	Target ion	Qualifier ions ^a	Recovery (%)		Repeat. (%) ^b	
				PUF	Filter	PUF	Filter
1 Naphthalene (Nap)	7.3	128	129 (11) 127(12)	55	55	10	10
2 Acenaphthylene (AcPy)	13.4	152	151 (18) 153 (12)	54	72	12	12
3 Acenaphthene (AcP)	14.1	154	153 (107) 152 (50)	63	80	14	13
4 Fluorene (Flu)	16.1	166	165 (93) 167 (13)	68	84	11	18
5 Phenanthrene (PA)	19.9	178	179 (15) 176 (18)	75	92	10	13
6 Anthracene (Ant)	20.1	178	179 (15) 176 (18)	65	92	12	13
7 Fluoranthene (FluT)	24.6	202	101 (14) 203 (17)	83	93	15	13
8 Pyrene (Pyr)	25.5	202	101 (17) 203 (18)	81	100	17	13
9 Benzo[a]anthracene (BaA)	30.2	228	229 (20) 226 (25)	78	88	15	12
10 Chrysene (Chr)	30.4	228	226 (28) 229 (20)	80	78	14	13
11 Benzo[b]fluoranthene (BbF)	34.2	252	253 (22) 126 (15)	103	83	13	11
12 Benzo[k]fluoranthene (BkF)	34.3	252	253 (17) 126 (12)	104	98	16	12
13 Benzo[a]pyrene (BaP)	35.2	252	253 (22) 126 (16)	67	97	16	11
14 Indeno[1,2,3-cd]pyrene (Ind)	39.4	276	138 (17) 227 (20)	109	72	18	9
15 Dibenz[a,h]anthracene (DahA)	39.6	278	139 (16) 279 (24)	103	64	18	13
16 Benzo[g,h,i]perylene (BghP)	40.6	276	138 (22) 277 (24)	109	60	18	8

^a The value in italics next to qualifier ions are percent abundances of each ion respective the target ion (100% of abundance).

^b Repeatability expressed as relative standard deviation (%RSD) on an analysis intraday for both PUFs and filters ($n=3$).

2.5 Method validation

Calibration curves showed good linearity between the range studied, and their determination coefficients (r^2) were higher than 0.994 for all compounds. Recoveries were determined by spiking 100 μL of a mixed solution of 100 mg l^{-1} of PAHs, introduced with a syringe in QFFs and PUFs after extraction, evaporation and analysis, as described in sections 2.3 and 2.4. Initial proofs showed the quantitative extraction of all compounds, with recoveries higher than 87%, by one extraction with dichloromethane:hexane (3:1,

v/v), followed of one extraction with dichloro-methane:acetone (7:3, v/v). However, losses of the most volatile compounds were detected during the extraction evaporation process (Table 2). Recoveries for all the compounds in QFFs and PUFs treatment were taken into account in sample quantification.

Method detection and quantification limits (MDL and MQL) were determined for the sampling volume, taking into account recoveries observed for each compound. For a sample volume of 300 m^3 , MDL ranged between 0.01 ng m^{-3} and 0.02 ng m^{-3} , and

MQL ranged from 0.02 ng m⁻³ to 0.06 ng m⁻³, for all compounds excepting for Ind, DahA and BghP, which showed MDL between 0.07 ng m⁻³ and 0.10 ng m⁻³, and MQL between 0.20 ng m⁻³ and 0.30 ng m⁻³. Finally, repeatability of analytical method was determined, by a triplicate spiking, treatment and chromatographic analysis of 100 µL of a mixed solution of 100 mg l⁻¹ of PAHs in QFFs and PUFs. Results, expressed as percentage of relative standard deviation (%RSD), are showed (Table 2).

The solvent purity was checked by the analysis of an extract obtained by preconcentrating 300 ml of dichloromethane:hexane (3:1, v/v) and dichloromethane:acetone (7:3, v/v), following the steps described in section 2.3 and 2.4. The chromatogram obtained did not show peaks of any target compounds.

Blanks of QFFs and PUFs were also checked by extracting new QFFs and previously conditioned PUFs, following the same procedure described in section 2.3 and 2.4. Fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene and pyrene were detected in the chromatograms obtained, at levels beneath their respective instrumental quantification limits.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Thirteen of the 16 studied PAHs were detected and quantified, being phenanthrene, naphthalene, pyrene and fluorene the most predominant compounds. All samples showed a similar qualitative composition, with contributions at four sites between 32% and 44% of phenanthrene, 11% and 22% of naphthalene, 10% and

16% of pyrene, and 10% and 15% of fluorene. Indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene and benzo[g,h,i]perylene were not found over the MQL, and benzo[a]pyrene was only quantified in the sample mostly affected by traffic (I1). Park et al. [13], also found that phenanthrene, pyrene and naphthalene were the predominant compounds in urban air from Seoul, Korea, while Lim et al. [20] found naphthalene as the most abundant PAHs, with a contribution of 36% to total PAHs, at the urban centre of Brisbane, Australia. Minimum and maximum concentrations for each compound found in each sampling site at both, particulate and phase gas, as well as the total PAHs, are given in Table 3.

3.1 Urban and industrial atmospheres

Similar average concentrations of total PAHs were found in schools sited at four sampling points. PAH levels of 12.4 ng m⁻³, 12.9 ng m⁻³, and 10.9 ng m⁻³ were observed in U1, I1 and I2 respectively, while a slightly lower concentration of 6.7 ng m⁻³ was found in U2, the sampling site less affected by traffic. These values are in the order of the average concentrations reported by several authors (Table 1). For instance, a total PAH level of 7.1 ng m⁻³ was found by Lim et al. [20] at urban air from Brisbane, Australia. In turn, PAH concentrations of 26.0 ng m⁻³ and 45.7 ng m⁻³ were observed in urban air from Athenes (Greece) and Flanders (Belgium) [14, 21]. However, much higher values of total PAHs were found in Bursa (Turkey) [18], and in Asiatic cities such as Seoul (Korea), Guangzhou (China) or Nova Delhi (India) [13, 15, 17, 27].

Table 3. Concentration of individual PAHs compounds (ng m⁻³) at the four sampling sites from Tarragona region.

Location	Flu	Flu ^a	AcP	Flu	PA	Ant	FluT	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	Ind	DehA	BghiP	Total
G*	Min	1.50	0.44	n.d. ^b	0.76	4.20	0.38	0.90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8.84
	Max	2.59	1.07	0.53	1.85	6.01	0.42	1.65	0.12	0.12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13.85
U1	Min	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	0.04	n.q.	0.04	0.04	0.08	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.49
	Max	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	0.11	n.q.	0.11	0.43	0.09	0.22	0.05	0.04	n.d.	n.d.	n.q.	1.07
Σ*	Min	1.50	0.44	0.02	0.76	4.29	0.21	0.50	0.08	0.08	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9.71
	Max	2.59	1.07	0.57	1.65	6.05	0.42	0.68	0.21	0.22	0.07	0.05	0.04	n.d.	n.d.	n.q.	14.30
G	Min	0.51	n.d.	n.d.	0.41	1.93	n.d.	0.18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.60
	Max	1.36	0.37	0.44	0.97	4.13	0.17	0.51	1.69	0.13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8.88
U2	Min	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	0.03	n.d.	0.04	0.13	0.04	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.36
	Max	n.d.	n.d.	0.04	0.02	0.07	n.q.	0.07	0.26	0.08	0.17	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.82
Σ	Min	0.51	n.d.	0.04	0.41	2.00	n.q.	0.23	0.26	0.04	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.16
	Max	1.36	0.37	0.46	0.97	4.20	0.17	0.58	1.95	0.08	0.22	0.06	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	9.63
G	Min	0.16	0.19	0.16	0.45	1.65	0.12	0.39	0.60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.77
	Max	8.26	1.79	0.85	3.12	5.39	0.24	0.94	1.24	0.05	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21.38
P	Min	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	n.q.	0.05	0.21	0.05	0.08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.47
	Max	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	0.07	n.q.	0.08	0.39	0.13	0.28	0.11	n.q.	n.q.	n.d.	n.q.	1.20
Σ	Min	0.16	0.19	0.16	0.45	1.70	0.12	0.46	0.91	0.06	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.24
	Max	8.26	1.79	0.85	3.12	5.46	0.24	1.00	1.58	0.13	0.28	0.06	0.11	n.q.	n.d.	n.q.	22.50
G	Min	0.53	0.45	0.31	1.20	3.16	0.20	0.51	1.07	n.q.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8.22
	Max	2.59	0.73	0.58	1.63	6.35	0.44	1.29	2.64	n.q.	n.q.	n.q.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14.51
P	Min	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	0.04	0.11	0.04	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.45
	Max	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	0.04	n.q.	0.05	0.22	0.12	0.23	0.07	0.05	n.d.	n.d.	n.d.	0.82
Σ	Min	0.53	0.45	0.31	1.20	3.19	0.20	0.55	1.24	0.04	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8.90
	Max	2.59	0.73	0.61	1.63	6.40	0.44	1.35	2.85	0.12	0.23	0.07	0.06	n.q.	n.d.	n.d.	15.33

* G: compounds appearing at gas phase; P: compounds appearing at particle phase, and Σ and in bold: total PAHs appearing on both, gas and particle phases.
^a n.d.: compound not detected (value < MDL); n.q.: compound not quantified (value < 1/MQL).

Significant differences between urban and industrial atmospheres have been reported by several authors, such as both Lim et al. [20] and Ravindra et al. [21], founding major averages of PAHS levels at urban areas than at industrial areas (Table 1). Although PAH concentration might be correlated with traffic intensity [20], in the present study, the similar averages found at U1, I1 and I2 do not evidence clearly the different traffic influence in each sampling point. Furthermore, the highest levels of total PAHs were detected at industrial sites, such as the measure of 22.5 ng m^{-3} found in a sample taken at site I1, which is also affected by higher maximum levels of the most volatile compounds.

However, different relative standard deviation (%RSD $n=4$) among total PAHs were observed at urban and industrial sites, and the values found at industrial sites were higher (50.7% in I1 and 24.1% in I2) than in U1 (13.5%), the urban site directly affected by traffic. This can be due to the regularity characteristics of traffic emissions, which are the main source of PAHs in urban atmospheres, while industrial emissions are depending on production processes, which could show more variability. It can be concluded that, despite of the relatively low number of taken samples in this sampling campaign, an influence of industrial emissions in I1 and I2 could be observed, while urban levels of PAHs have more influence from traffic emissions.

The diversity in PAH sources could also be characterized from diagnostic ratios, and many studies have developed and used a specific value of PAH diagnostic ratio for a source category. For example, the ratio

fluoranthene/pyrene is assigned to be 0.6 for vehicular emissions, and the ratio fluorene/fluorene+pyrene is reported to be higher than 0.5 for diesel emissions and less than 0.5 for gasoline emissions [28]. In present study, the ratios fluoranthene/pyrene were between 0.4 and 0.5, which can indicate a predominance of vehicular sources, and ratios fluorene/fluorene+pyrene were of about 0.3, showing a higher influence of gasoline emissions.

3.2 Gas/particle partitioning

Reported average levels of total PAHs in urban and industrial areas in literature are in a wide range of concentrations. However, PAH levels found in gas phase are higher than in particulate phase, with averages of concentrations between 0.4 and 412 ng m^{-3} on gas phase, and between 0.02 and 44 ng m^{-3} on particulate phase (Table 1). In fact, gas phase concentrations have been reported to be between 55% and 91% [15], and other authors have reported that more than 80% of PAHs can be present at gas phase [21]. In present study, the main concentrations of PAHs were also found at gas phase, with between 91% and 94% of the total PAHs. The gas/particle partitioning and the total concentration of PAHs in each sampling point are summarized (Table 3), and the average of concentrations of each compound found in both phases, for each sampling site, are presented (Figure 2).

Depending on their distribution gas-particle, which depends on the molecular weight of compound, three groups of compounds can be distinguished. Naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene and

anthracene appear only at the gas phase. Excepting naphthalene, all of them are three-ringed compounds. Phenanthrene, fluoranthene and pyrene appear distributed in both phases, gas and particle. While phenanthrene are a three-ringed compound, fluoranthene and pyrene are four-ringed compounds. Remaining quantified compounds, benzo[*a*]anthracene, chrysene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene and benzo[*a*]pyrene appeared only at particulate phase. This is in rather accordance with the known fact of that low molecular weight PAHs (two and three rings) occur in the atmosphere in the vapour phase, intermediate molecular weight PAHs (four rings) are partitioned between the vapour and particulate phases, depending on the atmospheric temperature, whereas multi-ringed PAHs (five rings) are bound to particles [4].

As an example, the total ion chromatograms and the corresponding extracted ion chromatogram of a sample from I1 at both, gas phase (Figure 3) and particle phase (Figure 4) are shown. Differences between gas and particle phase mentioned before are clearly appreciated, appearing in gas phase the most volatile compounds, and appearing in particulate phase the less volatile compounds. It can be also observed a higher number of peaks in the total ion chromatogram of particulate phase. Correlation of PAHs concentration with air temperature, positive in the case of low molecular weight PAHs, and negative in the case of higher molecular weight compounds, has been reported [15]. However, in this study, due to the similar ambient

temperatures measured on almost all sampling days, ranging between 17 and 18°C, the dependence of gas/phase partitioning with temperature could not be evaluated.

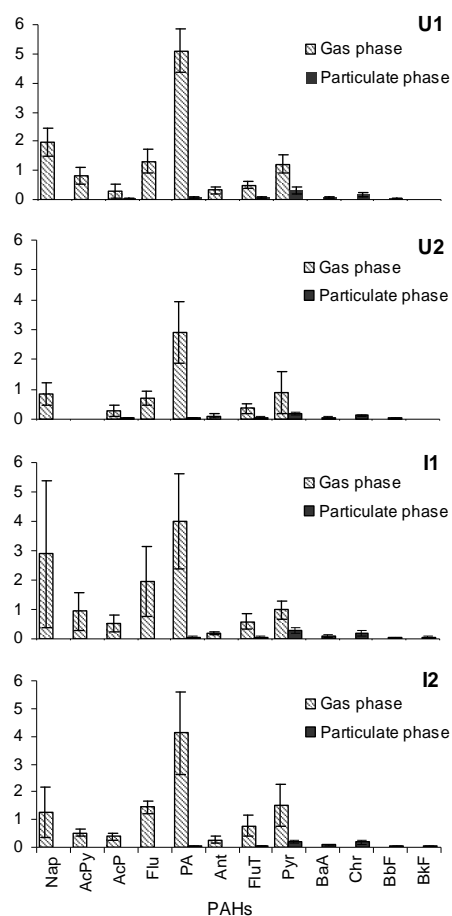


Figure 2. Mean polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations found at gas and particle phases at 4 sampling sites.

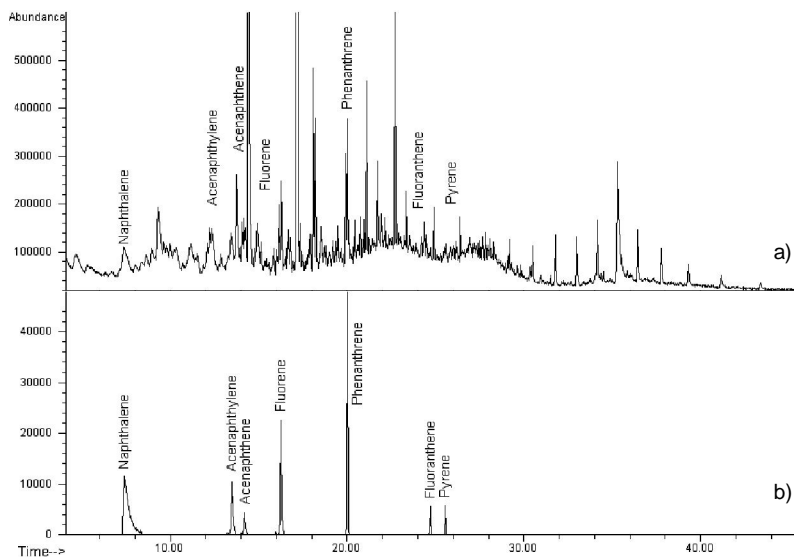


Figure 3. Example of a gas phase sample a) total ion chromatogram and b) extracted ion chromatogram, in a school sited at industrial site (I1).

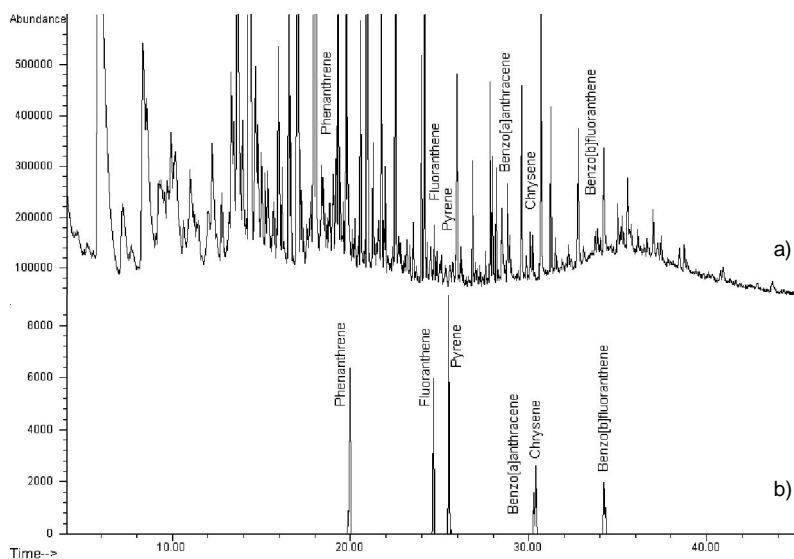


Figure 4. Example of a particulate phase sample a) total ion chromatogram and b) extracted ion chromatogram, in a school sited at industrial site (I1).

3.3 Potential toxicity of ambient air from Tarragona region

The low measured levels of benzo[a]pyrene, which was only detected in one of the samples at 0.04 ng m^{-3} , show a low carcinogenic potential for PAHs of sampled air, if this measure is compared with the objective value of 1 ng m^{-3} in PM_{10} in ambient air for benzo[a]pyrene for the European Union [12].

Taking into account that benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, chrysene and dibenzo[a,h]anthracene are verified as probable human carcinogens, the average fraction of carcinogenic PAHs found in particles corresponded to the 45%, while only the 2% of PAHs present at gas phase have carcinogenic effects, concluding that the most of the carcinogenic potential of PAHs are associated with particulate matter in Tarragona region. However, the health risk associated with vapour phase can not be ignored, as the vapour phase have around 10 times higher PAHs concentration than particulate phase. Similar results were observed by Ravindra et al. [21], who also found to be carcinogenic 2% of total PAHs in vapour phase, and 55% in aerosols in Flanders.

Carcinogenic risks of a PAHs mixture can be estimated by multiplying individual concentrations of each PAH by the corresponding toxic equivalence factor (TEFs), and determining the concentration of total PAHs expressed as benzo[a]pyrene equivalents (BaP_{TEF}) [1]. BaP_{TEF} were deter-

mined in present study for each sample and, despite of the industrial and highly traffic-affected monitored areas, values were lower than 0.06 ng m^{-3} in all cases. This shows a very low value of BaP_{TEF} , if it is compared with the values of BaP_{TEF} between 0.1 and 2.63 ng m^{-3} found by Lodovici et al. [29] in urban air of Florence (Italy).

CONCLUSIONS

The mean of total PAHs obtained in samples collected at schools sited at urban and industrial sites of Tarragona sites were similar, ranging from 6 to 13 ng m^{-3} . Moreover, a similar qualitative composition in all sampling sites was observed, with phenanthrene, naphthalene and fluoranthene as predominant compounds, and a similar percentage to the total PAHs. However, a certain influence of industrial emissions was observed, with some higher levels of total PAHs, and more deviation among samples taken in the schools sited near industrial areas.

As expected, gas phase presented higher concentrations of PAHs, while particulate phase contained the most weighted and carcinogenic PAHs. Moreover, notably higher concentrations of PAHs were found in gas phase (around 90% of total PAHs), suggesting that, in the PAHs atmospheric monitoring, the analysis of both, gas and particulate phase, are important. Despite the high presence of industry and traffic in monitorized areas, benzo[a]pyrene was found to be under the European limit value for this compound, showing a poor carcinogenic potential for PAHs of sampled air.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Observatori de Salut i Medi Ambient del Camp de Tarragona, of the Servei Regional de l'Agència de Protecció de la Salut, of the Generalitat de Catalunya for the promoting and financial support of the present study, and to the *Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca* of the *Generalitat de Catalunya* for M.R. Ras' predoctoral grant (2005FI 00018).

References

- [1] M. Nadal, M. Schuhmacher and J. L. Domingo, *Environ. Pollut.*, 132 (2004) 1.
- [2] X. Ding, X.-M. Wang, Z.-Q. Xie, C.-H. Xiang, B.-X. Mai, L.-G. Sun, M. Zheng, G.-Y. Sheng, J.-M. Fu and U. Pöschl, *Atmos. Environ.*, 41 (2007) 2061.
- [3] X. Han and L. P. Naeher, *Environ. Int.*, 32 (2006) 106.
- [4] K. Srogi, *Environ. Chem. Lett.*, 5 (2007) 169.
- [5] J. Duan, X. Bi, J. Tan, G. Sheng and J. Fu, *Atmos. Res.*, 78 (2005) 190.
- [6] M. Nadal, M. Schuhmacher and J. L. Domingo, *Sci. Total Environ.*, 321 (2004) 59.
- [7] R. M. Marcé and F. Borrull, *J. Chromatogr. A*, 885 (2000) 273.
- [8] M. Nadal, J. J. Wargent, K. C. Jones, N. D. Paul, M. Schuhmacher and J. L. Domingo, *J. Atmos. Chem.*, 55 (2006) 241.
- [9] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*, <http://www.atsdr.cdc.gov> (access on May 30, 2008).
- [10] IARC, International Agency for Research on Cancer, 1998. *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data, Vol. 32*, <http://www.monographs.iarc.fr/> (access on May 30, 2008).
- [11] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Integrated risk information system (IRIS)*, <http://www.epa.gov/ncea/iris/intro.htm> (access on May 30, 2008).
- [12] *Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air*. Official Journal of the European Communities L23, 26th January 2005.
- [13] S. S. Park, Y. J. Kim and C. H. Kang, *Atmos. Environ.*, 36 (2002) 2917.
- [14] M. Mandalakis, M. Tsapakis, A. Tsoga and E. G. Stephanou, *Atmos. Environ.*, 36 (2002) 4023.
- [15] X. Bi, G. Sheng, P. Peng, Y. Chen, Z. Zhang and J. Fu, *Atmos. Environ.*, 37 (2003) 289.
- [16] I. E. Sitaras, E. B. Bakeas and P. A. Siskos, *Sci. Total Environ.*, 327 (2004) 249.
- [17] H. Sharma, V. K. Jain and Z. H. Khan, *Chemosphere*, 66 (2007) 302.
- [18] Y. Tasdemir and F. Esen, *Atmos. Res.*, 84 (2007) 1.
- [19] A. Cincinelli, M. Del Bubba, T. Martellini, A. Gambaro and L. Lepri, *Chemosphere*, 68 (2007) 472.
- [20] M. C. H. Lim, G. A. Ayoko and L. Morawska, *Atmos. Environ.*, 39 (2005)

- 463.
- [21] K. Ravindra, L. Bencs, E. Wauters, J. de Hoog, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Berghmans and R. Van Grieken, *Atmos. Environ.*, 40 (2006) 771.
- [22] P. Di Filippo, C. Riccardi, C. Gariazzo, F. Incoronato, D. Pomata, S. Spicaglia and A. Cecinato, *J. Environ. Monitor.*, 9 (2007) 275.
- [23] M. Schuhmacher, M. Nadal and J. L. Domingo, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004) 1960.
- [24] M. Nadal, V. Kumar, M. Schuhmacher and J. L. Domingo, *Chemosphere*, 64 (2006) 1526.
- [25] F. Portet-Kotalo, K. Oukebdane, L. Robin, F. Dionnet and P. L. Desbene, *Talanta*, 71 (2007) 1825.
- [26] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Compendium Method TO-13A: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)*. EPA/625/R-96/010b.
- [27] J. Duan, X. Bi, J. Tan, G. Sheng and J. Fu, *Chemosphere*, 67 (2007) 614.
- [28] K. Ravindra, R. Sokhi and R. Van Grieken, *Atmos. Environ.*, 42 (2008) 2895.
- [29] M. Lodovici, M. Venturini, E. Marini, D. Grechi and P. Dolara, *Chemosphere*, 50 (2003) 377.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

II.3.2 *PRESSURIZED LIQUID EXTRACTION OF POLYCYCLIC
AROMATIC HYDROCARBONS FROM GAS AND
PARTICULATE PHASES OF ATMOSPHERIC SAMPLES*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

**PRESSURIZED LIQUID EXTRACTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS
FROM GAS AND PARTICULATE PHASES OF ATMOSPHERIC SAMPLES**

Maria Rosa Ras, Francesc Borrull and Rosa Maria Marcé

*Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona,
Catalonia, Spain*

Abstract

Pressurized liquid extraction (PLE) was applied to determine the atmospheric levels of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the gas and particulate phases. The method involved high-volume air sampling with glass fibre filters (QFFs) and polyurethane foam plugs (PUFs) and analytes were subsequently extracted from the samples by pressurized liquid extraction, and determined with gas chromatography-mass spectrometry. We optimized the PLE conditions for the solvent, the number of cycles and extraction temperature. Recoveries were higher than 90% for most compounds. Method detection and quantification limits were between 0.001 and 0.015 ng m⁻³ and between 0.01 and 0.05 ng m⁻³. Air samples were taken from a site near an oil refinery in the region of Tarragona in Catalonia, Spain, where one of the largest petrochemical complexes in southern Europe is located. The total concentration of PAHs were from 6.7 ng m⁻³ to 27.66 ng m⁻³, with predominant levels of PAHs appearing in the gas phase (48% to 81%), and an average level of benzo[a]pyrene, the most carcinogenic PAH, of 0.86 ng m⁻³.

Keywords: Gas phase, particulate phase, polycyclic aromatic hydrocarbons, pressurized liquid extraction.

1. INTRODUCTION

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a large group of polycyclic aromatic compounds which have two or more fused benzenoid rings and no elements other than carbon and hydrogen. They are created mostly from the incomplete combustion of organic matter and fossil fuels. PAHs are a major health concern, mainly due to their well-known carcinogenic and mutagenic properties. They and their metabolites can form DNA adducts, which can induce mutation [1].

They exist in a gaseous form and also adsorbed on suspended particulate matter in the atmosphere, in a gas/particle partitioning that depends on the ambient temperature, the nature of the compound and of the aerosol, the interactions between both, and the overall behaviour of the compound in the environment [2].

PAHs are frequently measured in the atmosphere for air quality assessment [3]. The determination of PAH levels in environmental air samples generally involves the sampling of large volumes of air. The particulate and gas phases are sampled using quartz fibre filters (QFFs), polyurethane foam cartridges (PUFs) and resin cartridges (XAD-2). Analytes are then extracted from the sample, and determined using gas chromatography (GC) or high performance liquid chromatography (HPLC).

The most common liquid extraction techniques used are ultrasonic extraction [2, 4-6], and Soxhlet extraction [7-10]. Although such pre-treatment efficiently yields precise

results, it is tedious, time consuming, and requires the use of toxic organic solvents [11]. Alternative extraction techniques have been developed and used to the determination of PAH levels in the atmosphere, such as microwave assisted extraction (MAE) [8, 11, 12], supercritical fluid extraction [13] and, more recently, pressurized liquid extraction (PLE) [1, 14, 15].

Pressurized liquid extraction (PLE) is an extraction technique in which solvents are extracted at high pressure and temperature, with shorter extraction times and lowers solvent consumption. It has been used mainly for extracting environmental pollutants in soil matrices, sediments, and sewage sludge, although it has also been used to test food and biological samples [16-19].

Recent studies have used PLE to extract PAHs and other organic pollutants from the atmosphere. Yagoh et al. [14] used quartz fibre filters and activated carbon fibre filters to collect PAHs and other persistent organic pollutants (POPs) from the atmosphere and then applied PLE using toluene. Di Filippo et al. [15] collected PAHs and nitroPAHs present on aerosol particles, and extracted them from the sampled filters using PLE with dichloromethane/acetone as a solvent mixture. Ravindra et al. [1] used PLE to extract PAHs from PUFs and quartz fibre filters using dichloromethane/acetone, and analysed the extracts using HPLC. To date, few studies have used PLE to extract PAHs from filters and PUFs, and no detailed optimisation of PLE conditions has been presented.

In this paper, the authors present the optimisation of a method to determine the group of 16 PAHs, defined as 16-PAH by the United States Environmental Protection Agency (USEPA), in both, the gas and particulate phases of air, by sampling of high volumes, pressurized liquid extraction and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. Once optimised, the method was applied to real samples taken from an industrial site, which is particularly affected by industrial emissions from a nearby oil refinery.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Chemical standards and reagents

The solvents used to extract the analytes from QFFs and PUFs and to prepare the standard solutions were 99.9% pure dichloromethane Pestipur, 99% pure *n*-hexane for analysis (S.D.S., Toulouse, France), and 99.8% pure acetone Chromasolv (Riedel de-Haën, Seelze, Germany). We used 99.999% pure nitrogen gas to dry the extracts and for the ASE instrument, and 99.999% pure helium as a carrier gas for the chromatographic analysis (Carbueros Metálicos, Barcelona, Spain).

Internal standard calibration was performed using 16 PAH standards and five deuterated PAHs as internal standards. Naphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[*a*]anthracene, chrysene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, benzo[*a*]pyrene, dibenzo[*a,h*]anthracene, dibenzo-*[g,h,i]*perylene,

d₈-naphthalene, d₁₀-acenaphthene, d₁₀-phenanthrene, d₁₂-chrysene and d₁₂-perylene were supplied by Sigma Aldrich (Saint Louis, Missouri, U.S.A.), while acenaphthylene, indeno[1,2,3-*cd*]pyrene, d₈-naphthalene, d₁₂-chrysene and d₁₂-perylene were supplied by Supelco (Bellefonte, U.S.A.). Table 1 shows the target compounds and deuterated internal standards in chromatographic elution order, their retention times, quantifier ions and qualifier ions.

2.2 Sampling

Samples were collected using a TE-1000 PUF Poly-Urethane Foam High Volume Air Sampler (Tisch Environmental, Inc., Village of Cleves, Ohio, U.S.A.). PAHs present in the particulate phase were trapped on quartz fibre filters (QFFs) (diameter 102 mm), while PAHs present in the gas phase were collected on 76 mm polyurethane foam cartridges (PUFs) (Long Polyurethane Vapor Collection Substrate) which had been previously conditioned for 16 hours using Soxhlet extraction with dichloromethane, and subsequently dried in a vacuum dessicator. Both, QFFs and PUFs, were supplied from Pacwill Environmental, (Ontario, Canada). Samples were taken by passing the air through the QFFs and PUFs at a flow rate of about 0.7 m³ min⁻¹ for 24 hours. Atmospheric temperature and pressure readings, as well as sampling flow rate and time, were taken for each sample. The sampled QFFs and PUFs were placed in a screw-top amber glass jar and stored at -24°C for analysis within one week.

Table 1. Target compounds and internal deuterated standards, in chromatographic elution order, and their characteristics, retention times (t_R), and quantifier and qualifier ions.

Compound	t_R (min)	Target ion	Qualifier ions ^a	
<i>D8-Naphthalene</i>	7.3	136	68 (8)	137 (11)
1 Naphthalene (Nap)	7.3	128	129 (11)	127 (12)
2 Acenaphthylene (AcPy)	13.4	152	151 (18)	153 (12)
<i>D10-Acenaphthene</i>	14.1	164	162 (94)	165 (13)
3 Acenaphthene (AcP)	14.1	154	153 (107)	152 (50)
4 Fluorene (Flu)	16.2	166	165 (93)	167 (13)
<i>D10-Phenanthrene</i>	19.9	188	94 (12)	189 (15)
5 Phenanthrene (PA)	19.9	178	179 (15)	176 (18)
6 Anthracene (Ant)	20.2	178	179 (15)	176 (18)
7 Fluoranthene (FluT)	24.6	202	101 (14)	203 (17)
8 Pyrene (Pyr)	25.5	202	101 (17)	203 (18)
9 Benzo[a]anthracene (BaA)	30.3	228	229 (20)	226 (25)
<i>D12-Chrysene</i>	30.4	240	120 (13)	241 (19)
10 Chrysene (Chr)	30.4	228	226 (28)	229 (20)
11 Benzo[b]fluoranthene (BbF)	34.2	252	253 (22)	126 (15)
12 Benzo[k]fluoranthene (BkF)	34.3	252	253 (17)	126 (12)
13 Benzo[a]pyrene (BaP)	35.3	252	253 (22)	126 (16)
<i>D12-Perylene</i>	35.6	264	260 (20)	265 (21)
14 Indeno[1,2,3-cd]pyrene (Ind)	39.5	276	138 (17)	227 (20)
15 Dibenzo[a,h]anthracene (DahA)	39.7	278	139 (16)	279 (24)
16 Benzo[g,h,i]perylene (BghiP)	40.7	276	138 (22)	277 (24)

^a The value between brackets next to qualifier ions are percent abundances of each ion with regard to the target ion.

2.3 Sample treatment with pressurized liquid extraction (PLE)

PAHs were extracted using an Accelerate Solvent Extraction ASE 200 (DIONEX, Sunnyvale, U.S.A.), through loading the sampled QFFs and PUFs into 33 and 100 ml extraction cells, respectively. The solvent used was dichloromethane. PLE was conducted with a 5 min preheat time, a static time of 5 min, an extraction temperature of 100°C, an extraction

pressure of 1500 psi, a purge time of 120 sec, and a flushing volume of 50%. Both QFFs and PUFs were extracted under the same conditions, except the number of cycles: one cycle for PUFs and two subsequent cycles for QFFs. In the latter case, both the first and second extracts were combined. The extracts obtained were evaporated to about 2 ml at 50°C, using an R-114 rotary evaporator (Büchi, Flawil, Swiss). Finally, they were dried using a gentle flow of nitrogen gas. Prior to the

chromatographic analysis, analytes were again dissolved in 0.5 ml of *n*-hexane:dichloromethane (9:1 v/v), and 10 μ l of 50 mg l⁻¹ deuterated PAH solution was added to obtain an internal standard concentration of 1 mg l⁻¹.

2.4 Chromatographic analysis

Samples were analysed in a 6890N gas chromatograph equipped with a split/splitless injector and detected by a 5973 inert mass spectrometer (Agilent Technologies, Palo Alto, U.S.A.). The chromatographic column was a capillary column FactorFour VF-5ms, 5% methylphenyl 95% dimethylpolysiloxane (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) (Varian, Palo Alto, U.S.A.). For the analysis, a volume of 1 μ l of the sample extracts was injected in splitless mode, at a flow-rate of 1 ml min⁻¹. The injector was set at a temperature of 270°C, and the GC oven temperature was initially kept at 100°C for 4 min., then raised to 290°C at a rate of 6°C min⁻¹, and finally held there for 10 min. The total chromatographic analysis time was less than 46 min.

The mass spectrometer acquired data in scan mode with an *m/z* interval from 35 to 280. The compounds were quantified by a target ion and identified by retention time and qualifier ions (Table 1).

For the calibration, individual standard solutions of 2000 ml l⁻¹ were separately prepared for each one of the 16 PAHs and five internal standards in *n*-hexane:dichloromethane (9:1, v/v). These solutions were used to prepare a mixed standard solution of 100 mg l⁻¹ of 16 PAHs, and a mixed stan-

dard solution of five internal standards in the same solvent mixture. All these solutions were kept in screw-top glass amber vials with septum, and stored at about 4°C. We prepared seven calibration levels at the moment of calibration, also in *n*-hexane:dichloromethane (9:1, v/v) from the mixed solution of 100 mg l⁻¹ of 16 PAHs at different concentrations between 0.01 and 20 mg l⁻¹. PUFs and QFFs were spiked with 1 ml of each standard level, and extracted in the same conditions described in section 2.3.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Pressurized liquid extraction optimisation

Before the extraction optimisation, we checked solvent purity by preconcentrating a volume of 100 ml of dichloromethane, acetone and hexane following the steps described before. The chromatograms obtained did not show peaks for any of the target compounds. Moreover, blanks of QFFs and PUFs were also determined through pressurized liquid extraction of new QFFs and previously conditioned PUFs. Fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene and pyrene were detected in the chromatograms. The levels were near the respective LOQs, and did not interfere in the optimisation of the PLE. However, they were taken into account in the quantification.

In order to optimise the most critical parameters of pressurized liquid extraction, which are the extraction temperature, time and pressure, the solvent and the number of extractions, PUFs and QFFs were spiked

with 1 ml of 100 mg l⁻¹ standard solution containing 16 PAHs in *n*-hexane:dichloromethane (9:1, v/v). In order to obtain the recovery from the extraction process only, we avoided evaporating the extracts initially, as the most volatile compounds can be lost in this step. After the PLE, obtained extracts of PUFs and QFFs were brought to 100 ml and 50 ml of volume, respectively, with addition of, in both cases, the corresponding volume of a 50 mg ml⁻¹ internal standard solution and, subsequently, 1 µl of this solution was chromatographically analysed as is described in section 2.4. Analysis for each optimisation step were made by triplicate, obtaining values of relative standard deviation (%RSD) less than 20% in all cases.

The first parameter to optimise was the temperature for the PUF extraction. Initial PLE conditions were taken from previous experience [18, 19] and initial extraction solvents were taken from conditions of extraction assisted by sonication [20]. Initial conditions were: a cycle with one extraction with dichloromethane:acetone (7:3, v/v) followed by another extraction with dichloromethane:hexane (3:1, v/v), an extraction temperature of 75°C, an static extraction time of 5 minutes, a pressure of 1500 psi, a flux volume of 50% and a purge time of 120 sec. These cycle of two extractions was done three subsequent times. Table 2 shows the recoveries obtained in each cycle and the total recoveries for PUF extraction. We can see that in the second and the third cycles low recovery are obtained, although some compounds are still extracted. The total

recovery at 75°C are quite good for some compounds, but it is low for some others.

The same procedure was done at 100°C of extraction temperature, and results are showed in Table 2. As we can seen, in general all the compounds were extracted in one cycle, and recoveries were higher than at 75°C. Then, different pressure conditions ranging between 1000 and 2000 psi were also checked, with no significant variations in observed results, as expected [19], and pressure was fixed at 1500 psi.

Table 2. Mean recoveries (%) obtained in the extraction temperature optimisation for the PLE of PAHs from PUF^{a,b,c}.

Comp.	75°C				100°C		
	1 st cycle	2 nd cycle	3 rd cycle	Total	1 st cycle	2 nd cycle	Total
Nap	68	7	3	78	94	-	94
AcPy	94	7	4	106	126	-	126
AcP	68	7	4	79	96	1	97
Flu	76	6	3	86	106	-	106
PA	65	6	3	74	94	-	95
Ant	90	6	3	100	109	-	109
FluT	88	7	3	99	106	-	106
Pyr	39	3	2	44	75	-	76
BaA	42	12	7	62	120	2	122
Chr	54	6	-	59	106	1	107
BbF	64	8	4	76	91	-	91
BkF	52	5	2	58	119	-	119
BaP	69	4	2	76	110	-	110
Ind	72	5	4	80	75	-	75
DahA	71	4	3	78	76	-	76
BghiP	76	4	2	82	77	-	77

^a Each cycle involves extraction with DCM/acetone (7:3, v/v) and DCM/hexane (3:1, v/v), under conditions of 1500 psi of pressure, 5 min of static extraction time, 50% of flush volume and 120 sec of purge time.

^b Mean recoveries obtained in each subsequent cycle, and total recovery.

^c A dash indicates a value of recovery lower than 0.5%.

Our next objective was to find the most practical and simple extraction method, one that used less solvent and took less time. Therefore, the effectiveness of only one solvent mixture was checked, and we tried only dichloromethane:hexane (3:1, v/v) as extraction solvent for PUFs. After one cycle, recoveries of all compounds were quantitative, as can be seen in Table 3. Results for the second and third extraction were less than 0.5% in practically all cases.

In order to obtain the simplest method possible, with the least time consumption, dichloromethane as extraction solvent was tested and high recoveries were obtained after only one extraction of PUFs and two extractions of QFFs, as can be seen in Table 3. Therefore, we chose dichloromethane as the extraction solvent. Albinet et al. [21, 22] also used dichloromethane for the PLE of PAHs, nitroPAHs and oxPAHs from PUFs and filters, applying three extraction cycles and obtaining, for the most volatile nitroPAHs, recovery factors less than 50%. However, in this study, the higher volatility of this solvent allowed shorter evaporation times for sample treatment, which helped to keep losses of the most volatile compounds to a minimum.

Solvents used by other authors in PLE include a mixture of dichloromethane /acetone used by Ravindra et al. [1], who used it to extract PAHs from PUFs and QFFs, and by Di Filippo et al. [15], who used it to extract *n*-alkanes, PAHs and nitroPAHs from glass fibre filters. However, in both studies, three and four cycles were required to achieve optimum compound recovery. In present study, in order to minimize solvent

consumption, we considered reducing the number of extraction cycles for PUF to one cycle. As can be seen in Table 3, this was enough for a quantitative release of all the compounds. However, two extraction cycles with this solvent were required to obtain high recoveries using the QFF treatment.

Table 3. Mean recoveries (%) obtained by using different solvents in the PLE of PAHs^{a,b}.

Comp.	PUFs		QFFs		Total
	DCM/Hexane (3:1, v/v)	Dichloromethane			
		1 st cycle	1 st cycle	1 st cycle	
Nap	94	93	74	7	81
AcPy	96	98	86	13	99
AcP	97	94	77	21	98
Flu	97	96	75	22	97
PA	94	92	77	22	99
Ant	98	101	79	19	98
FluT	101	92	80	15	95
Pyr	103	115	80	23	103
BaA	125	128	85	14	99
Chr	102	122	83	24	107
BbF	109	99	78	20	98
BkF	95	107	75	24	99
BaP	97	105	85	17	102
Ind	83	94	81	18	99
DahA	90	97	84	15	99
BghiP	91	102	78	20	98

^a Extraction temperature of 100°C, pressure of 1500 psi, static extraction time of 5 min, flush volume of 50% and purge time of 120 sec.

^b Recoveries obtained in each subsequent cycle, and the total recovery.

3.2 Method validation

Recoveries of the method were determined by PLE extraction, evaporation and analysis, under the conditions described in sections 2.3 and 2.4, of spiked PUFs and QFFs with

1000 µl of a standard PAHs solution of 2 mg l⁻¹. Table 4 shows the recovery percentages for the global method. If they are compared with recoveries obtained by PLE alone (Table 3), we see only slight losses of naphthalene due to the evaporation process.

Calibration was performed by the analysis as described in sections 2.3 and 2.4 of spiked PUFs and QFFs with a volume of 1000 µl of different levels of standard PAHs, ranging between 0.01 and 20 ng. Calibration curves for both PUF and QFF analyses showed good linearity and their determination coefficients (r^2) were higher than 0.99 for

all the compounds. Detection limits (LOD) for each compound were defined as the concentration corresponding to three times the noise of the quantifier ion. LOD values were similar for both PUF and QFF analyses and ranged between 0.001 and 0.042 ng.

Method quantification limits (LOQ) for each compound were taken as the lowest level of calibration which showed good linearity, with LOQ between 0.01 and 0.1 ng. We calculated method detection limits (MDL) and method quantification limits (MQL) for the sample volume of 1000 m³. These are shown in Table 4 for all compounds.

Table 4. Validation parameters of analytical determination of 16 PAHs for both, PUF and QFF analysis.

Compound	PUFs					QFFs				
	Rec. (%)	Repeat. ^a	Reprod. ^a	MDL ^b (ng m ⁻³)	MQL ^b (ng m ⁻³)	Rec. (%)	Repeat. ^a	Reprod. ^a	MDL ^b (ng m ⁻³)	MQL ^b (ng m ⁻³)
Nap	84	4	4	0.005	0.01	74	1	3	0.003	0.01
AcPy	94	2	4	0.002	0.01	97	1	1	0.002	0.01
AcP	92	6	6	0.002	0.01	95	2	2	0.002	0.01
Flu	87	1	1	0.001	0.01	92	1	2	0.001	0.01
PA	90	1	1	0.001	0.01	98	2	2	0.001	0.01
Ant	96	1	3	0.001	0.01	97	1	1	0.002	0.01
FluT	88	2	7	0.001	0.01	91	5	7	0.001	0.01
Pyr	112	4	4	0.001	0.01	100	5	6	0.001	0.01
BaA	105	3	4	0.005	0.01	95	3	4	0.005	0.01
Chr	113	2	7	0.015	0.02	105	2	2	0.015	0.02
BbF	86	4	9	0.010	0.02	92	3	5	0.010	0.02
BkF	103	3	14	0.010	0.03	90	5	11	0.010	0.03
BaP	102	1	2	0.005	0.02	99	4	8	0.005	0.02
Ind	93	3	17	0.015	0.05	98	6	10	0.015	0.05
DahA	94	6	9	0.015	0.05	97	1	5	0.020	0.05
BghiP	100	2	9	0.010	0.05	98	6	6	0.010	0.05

^a Repeatability and reproducibility expressed as relative standard deviation (%RSD, n=3).

^b Method's detection and quantification limits for a sampling volume of 1000 m³.

Method repeatability and reproducibility between days were determined by triplicate analysis of 2 ng of spiked standard PAHs in both PUFs and QFFs. Results expressed as

relative standard deviation (%RSD) were less than 6%, showing good repeatability, and slightly lower reproducibility for few compounds, with %RSD up to 17%, for both

PUF and QFF analyses, as shown in Table 4.

The PLE method was compared with the sonication extraction method used by the authors in a previous paper [20]. Apart from advantages related to less manipulation of the samples and reduced time, solvent consumption was also drastically reduced. Extract volumes were around 50 ml for PUF extraction, and about 25 ml for QFF extraction. In the paper mentioned above, they were 300 ml and 100 ml, respectively. In the present study, the use of less solvent and of dichloromethane as the extraction solvent facilitated the evaporation of the extract obtained by PLE and reduced evaporation losses of the most volatile compounds. With the PUF treatment, losses of naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene from evaporation were 9%, 4% and

2%, respectively, whereas, using the extraction method assisted by sonication, they were 34%, 29% and 26%, respectively.

Therefore, and as can be seen in Figure 1, which shows the comparison of method recoveries obtained with the method by PLE and those obtained using sonication, for both PUF and QFF analysis, the recoveries for all compounds, excepting the less volatile ones for the PUF analysis, are higher with PLE. Moreover, the comparison of repeatability for both methods, with PLE and ultrasonic extraction, can also be observed in Figure 1, which shows lower values for all the compounds in the method with PLE, ranging from 1% to 6% of relative standard deviation (%RSD). Values for the method with ultrasonic extraction ranged between 8% and 18% of %RSD for both PUF and QFF extraction.

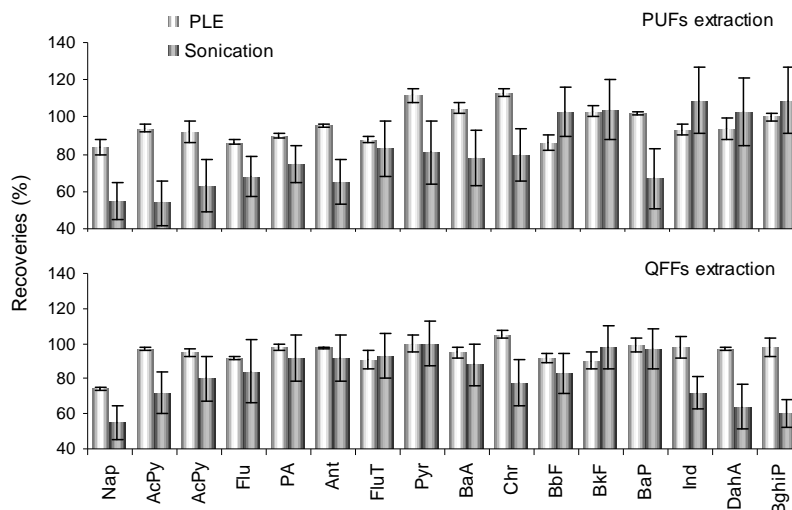


Figure 1. Comparison of recoveries (%) and repeatability, expressed as relative standard deviation (%RSD, $n=3$) obtained in the PAH analysis from PUFs and QFFs, using methods with pressurized liquid extraction and extraction assisted by sonication.

3.3 Analysis of samples

The validated method was applied to the analysis of real samples. In order to measure PAH levels in areas influenced by industrial emissions in the Tarragona region, a total of 11 samples were taken from a sampling site less than two km from an oil refinery in June 2008. Figure 2 shows the total ion chromatogram of both the gas and particulate phases of one of the samples. Table 5 shows the average levels and standard deviation observed for the 16 individual PAHs, and the total measured

PAHs. The sum of concentrations of 16 priority PAHs in all the samples ranged from 6.7 to 27.7 ng m⁻³, with an average of 12.2 ng m⁻³. These results agree with the averages of 12.9 ng m⁻³ and 10.9 ng m⁻³ we found in two industrial sites in the Tarragona region, in a previous campaign [20]. These results are lower than those reported by some authors. For example Cincinelli et al. [8] found a mean PAH concentration of 59.4 ng m⁻³ in an industrialised area in el Prato, Italy, and Ravindra et al. [1] found a PAH average of 113.9 ng m⁻³ near a petroleum port and several refineries in Flanders, Belgium.

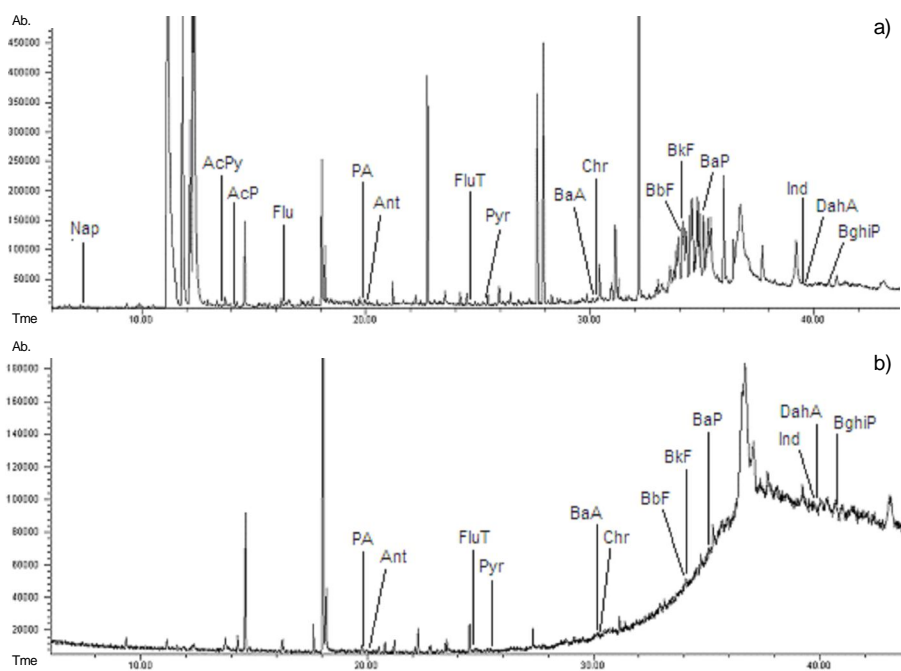


Figure 2. Total ion chromatogram of the a) gas phase and b) particulate phase of an air sample taken in the Tarragona region.

As for individual PAHs, the most abundant were naphthalene and phenanthrene. Naphthalene appeared at a maximum concentration of 5.8 ng m^{-3} , and between 1.4 and 3.2 ng m^{-3} in the remainder. This made up 16.7% of the total measured PAHs. Because of its lower boiling point and higher volatility, the surface deposition of naphthalene is relatively low compared with other PAHs [23]. Phenanthrene, whose measured values ranged between 1.1 and 2.9 ng m^{-3} , made up 17.2% of the total measured PAHs. Phenanthrene was the most abundant PAH measured by Ravindra et al. [1], making up 48% of the total compounds. The most abundant compounds for Tasdemir et al. [7] were naphthalene and phenanthrene, which accounted for 47% and 17% of the total PAHs, respectively.

When the gas/particle distribution of the PAHs was determined, the levels of PAHs present in the gas phase ranged between 48% and 81% of total measured PAHs. Levels of PAHs found in the gas phase have been reported to be higher than in the particle phase by several authors [1, 7]. For

example, Cincinelly et al. [8] found 77% of the total PAHs in the gas phase, while Bi et al. [10] found PAHs in the gas phase to be between 55% and 91% of total measured PAHs.

The gas/particle phase distribution of individual PAHs depends on vapour pressure and the number of aromatic rings of the compound [23]. In this study, the compounds that appeared predominantly in PUFs were naphthalene (one ring), with a ratio of average levels found in PUF and QFF of 8.9, followed by three ringed compounds: acenaphthene, acenaphthylene, phenanthrene and fluorene (6.3 , 6.0 , 5.1 and 3.3 , respectively). On the other hand, compounds appearing predominantly in particle phases were benzo[*k*]fluoranthene, with a ratio of 0.2, and benzo[*a*]pyrene and benzo[*g,h,i*]perylene, both with a ratio of 0.3. This strong dependence of PAH gas/particle distribution on molecular weight is consistent with that found in other studies [7, 8]. Figure 3 shows the average concentrations found for individual PAHs in the gas and particle phases.

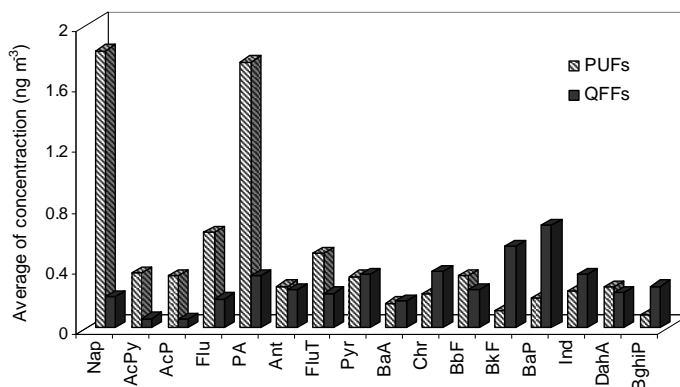


Figure 3. Average of levels found in PUFs and QFFs at the 11 samples taken near an oil refinery.

Regarding the carcinogenic potential of PAHs, benzo[a]pyrene has been related by the World Health Organization (WHO) [24] as a good indicator of overall PAH carcinogenicity [8]. The European Community has established the objective value in PM₁₀ in ambient air for this compound at 1 ng m⁻³, as from 31 December 2012 [25]. In this study, levels of benzo[a]pyrene in total particulate matter ranged from n.d. to 1.11 ng m⁻³ in most samples, with the exception of a higher one-

time measurement of 3.88 ng m⁻³. The resulting average of 0.67 (Table 4) does not exceed the European air quality target, although it comes close. Cincinelly et al. [8] found a slight higher mean value of 1.06 ng m⁻³ for benzo[a]pyrene in Prato, Italy.

Table 5 shows the average of the sum of seven carcinogenic PAHs, including PAHs classified as probable human carcinogens (Group 2) by USEPA [26]. Values of the sum of the seven carcinogenic PAHs ranged

Table 5. Minimum, maximum and average of levels of PAHs (ng m⁻³) found in the samples taken at industrial site, and the levels of total PAHs expressed as benzo[a]pyrene equivalents (BaP_{TEF}).

Compound	Gas phase				Particulate phase				Total PAHs				Carcinogenic potential of PAHs	
	Min.	Min.	Av.	s	Min.	Max.	Av.	s	Min.	Max.	Av.	s	TEF ^b	BaP _{TEF} ^c (ng m ⁻³)
Nap	n.d. ^a	3.51	1.83	0.74	n.d.	2.25	0.20	-	n.d.	5.76	2.03	1.57	0.001	0.002
AcPy	n.d.	0.91	0.36	0.21	n.d.	0.67	0.06	-	n.d.	1.58	0.42	0.47	0.001	0.000
AcP	n.d.	1.10	0.34	0.27	n.d.	0.34	0.05	0.11	n.d.	1.44	0.40	0.39	0.001	0.000
Flu	0.38	1.23	0.63	0.27	n.d.	0.99	0.19	0.32	0.45	2.22	0.82	0.50	0.001	0.001
PA	0.91	2.63	1.75	0.46	0.23	0.85	0.34	0.19	1.14	2.86	2.10	0.49	0.0005	0.001
Ant	0.09	0.50	0.27	0.13	n.d.	0.71	0.25	0.17	0.09	1.21	0.52	0.33	0.0005	0.000
FluT	0.27	0.76	0.49	0.15	n.d.	0.82	0.23	0.21	0.27	1.34	0.72	0.30	0.05	0.036
Pyr	n.d.	0.69	0.34	0.19	0.21	0.97	0.35	0.27	0.22	1.24	0.69	0.34	0.001	0.001
BaA	n.d.	0.37	0.16	0.12	n.d.	0.75	0.18	0.24	0.04	1.10	0.34	0.35	0.03	0.010
Chr	n.d.	0.80	0.23	0.22	n.d.	0.97	0.37	0.30	0.10	1.77	0.60	0.49	0.005	0.003
BbF	0.17	0.97	0.34	0.23	0.09	0.75	0.25	0.19	0.34	1.72	0.59	0.42	0.05	0.029
BkF	n.d.	0.24	0.11	0.06	0.20	2.68	0.53	0.78	0.23	2.93	0.65	0.80	0.1	0.065
BaP	n.d.	0.51	0.19	0.13	n.d.	3.88	0.67	1.09	0.15	4.38	0.86	1.22	1	0.864
Ind	0.11	0.99	0.24	0.25	n.d.	0.95	0.35	0.22	0.13	1.94	0.59	0.47	0.1	0.059
DahA	n.d.	0.44	0.27	0.06	n.d.	0.68	0.23	0.15	0.25	0.83	0.50	0.20	1.1	0.551
BghiP	n.d.	0.12	0.08	0.02	n.d.	0.63	0.27	0.56	0.08	0.63	0.36	0.14	0.02	0.007
Σ 7 carc. PAHs ^c	0.60	3.56	1.54	0.88	0.76	9.28	2.59	2.77	1.69	11.94	4.13	3.4	-	1.58
Σ 16 PAHs	4.14	13.23	7.64	2.86	1.39	14.43	4.54	4.49	6.66	27.66	12.18	6.9	-	1.63

^a n.d.: compound not detected (value < MDL).

^b Toxic Equivalent Factor for each individual PAH [28].

^c 7 carcinogenic PAHs: Chrysene, benzo[a]anthracene, benzo[k]fluoranthene, benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and dibenzo[ah]anthracene.

between 1.69 and 11.94 ng m⁻³, which represents a carcinogenic fraction ranging from 0.24 to 0.52 of total measured PAHs, with an average of 0.31. Although naphthalene is not currently listed as a probable human carcinogen, and it is not included in this sum, it is classified as a possible human carcinogen, and clear evidence of carcinogenic activity in animals has been found [28]. If naphthalene is included in the group of carcinogenic PAHs, the fraction of carcinogenic compounds rises to values between 0.30 and 0.66 of the measured PAHs, with an average of 0.47.

Another method used to more precisely characterize the carcinogenic properties of PAH mixtures is the toxic equivalence factors (TEFs) approach, whereby B[a]P equivalent concentrations (B[a]P_{TEF}) for each PAH are calculated by multiplying an individual PAH concentration by its corresponding TEF value [28]. B[a]P_{TEF} were determined, and they are shown together with the toxicological equivalent factors (TEF) in Table 5 for individual PAHs, the sum of seven carcinogenic PAHs, and the total of the 16 measured PAHs. Using this approach, the carcinogenic potential of PAHs was found to be 13.3% of the total PAHs measured. As we can see, benzo[a]pyrene and dibenzo[a,h]anthracene present the highest contribution to the total carcinogenic potential of PAHs, with 53% and 34%, respectively. The levels of B[a]P_{TEF} we obtained were similar to those measured in Florence by Lodovici et al. [29]

CONCLUSIONS

Pressurized liquid extraction proved to be a good method for PAH extraction from PUFs

and QFFs, offering excellent recoveries with minimum time and solvent consumption. Moreover, higher recoveries and repeatability were observed when compared to ultrasonic extraction. The method also demonstrated a high level of precision and linearity, and the method's detection and quantification limits make it suitable for the analysis of real samples.

PAH levels found in air from a zone near a petrochemical area were low. The most abundant PAHs were naphthalene and phenanthrene, and the main concentration of PAHs was found to be in the gas phase, with smaller concentrations in the particulate phase.

Acknowledgements

The authors would like to thank the *Dirección General de Investigación* for financial support (CTM2005 01774) and the *Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca* of the *Generalitat de Catalunya* for M.R. Ras' predoctoral grant (2005FI 00018).

References

- [1] K. Ravindra, L. Bencs, E. Wauters, J. de Hoog, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Berghmans and R. Van Grieken, *Atmos. Environ.*, 40 (2006) 771.
- [2] I. E. Sitaras, E. B. Bakeas and P. A. Siskos, *Sci. Total Environ.*, 327 (2004) 249.
- [3] D. L. Poster, M. M. Schantz, L. C. Sander and S. A. Wise, *Anal. Bioanal. Chem.*, 386 (2006) 859.

- [4] A. Valavanidis, K. Fiotakis, T. Vlahogianni, E. B. Bakeas, S. Triantafillaki, B. Paraskevoupoulou and M. Dassenakis, *Chemosphere*, 65 (2006) 760.
- [5] L.-B. Liu, Y. Hashi, M. Liu, Y. Wei and J.-M. Lin, *Anal. Sci.*, 23 (2007) 667.
- [6] M. C. H. Lim, G. A. Ayoko and L. Morawska, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 463.
- [7] Y. Tasdemir and F. Esen, *Atmos. Res.*, 84 (2007) 1.
- [8] A. Cincinelli, M. Del Bubba, T. Martellini, A. Gambaro and L. Lepri, *Chemosphere*, 68 (2007) 472.
- [9] M. Stracquadanio, G. Apollo and C. Trombini, *Water Air Soil Poll.*, 179 (2007) 227.
- [10] X. Bi, G. Sheng, P. Peng, Y. Chen, Z. Zhang and J. Fu, *Atmos. Environ.*, 37 (2003) 289.
- [11] M.-C. Wei, W.-T. Chang and J.-F. Jen, *Anal. Bioanal. Chem.*, (2007)
- [12] P. Bruno, M. Caselli, G. de Gennaro and M. Tutino, *Talanta*, 72 (2007) 1357.
- [13] S. S. Park, Y. J. Kim and C. H. Kang, *Atmos. Environ.*, 36 (2002) 2917.
- [14] H. Yagoh, H. Murayama, T. Suzuki, Y. Tomimaga, N. Shibuya and Y. Masuda, *Anal. Sci.*, 22 (2006) 583.
- [15] P. Di Filippo, C. Riccardi, C. Gariazzo, F. Incoronato, D. Pomata, S. Spicaglia and A. Cecinato, *J. Environ. Monitor.*, 9 (2007) 275.
- [16] R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, P. Revilla-Ruiz and J. Hernández-Méndez, *J. Chromatogr. A*, 1089 (2005) 1.
- [17] J. A. Mendiola, M. Herrero, A. Cifuentes and E. Ibanez, *J. Chromatogr. A*, 1152 (2007) 234.
- [18] A. Nieto, F. Borrull, E. Pocurull and R. M. Marcé, *J. Sep. Sci.*, 30 (2007) 979.
- [19] A. Nieto, F. Borrull, R. M. Marcé and E. Pocurull, *J. Chromatogr. A*, 1174 (2007) 125.
- [20] M. R. Ras, R. M. Marcé, A. Cuadras, M. Mari, M. Nadal and F. Borrull, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, (2008) (to be published).
- [21] A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski and E. Villenave, *Sci. Total Environ.*, 384 (2007) 280.
- [22] A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski and E. Villenave, *J. Chromatogr. A*, 1121 (2006) 106.
- [23] K. Srogi, *Environ. Chem. Lett.*, 5 (2007) 169.
- [24] WHO, World Health Organization, *Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH). Air Quality Guidelines for Europe*. WHO Regional Publications, European Series, No 23, Geneva, 1987.
- [25] *Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air*. Official Journal of the European Communities L23, 26th January 2005.
- [26] R. Schoeny and K. Poirier, *Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, Washington, DC, 1993.
- [27] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Integrated risk information system (IRIS)*,

- <http://www.epa.gov/ncea/iris/intro.htm>
(accessed on August 30, 2007).
- [28] M. Nadal, M. Schuhmacher and J. L. Domingo, *Environ. Pollut.*, 132 (2004) 1.
- [29] M. Lodovici, M. Venturini, E. Marini, D. Grechi and P. Dolara, *Chemosphere*, 50 (2003) 377.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

II.3.3 DISCUSSIÓ DE RESULTATS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

En la determinació dels hidrocarburs aromàtics policíclics, les baixes concentracions a les quals aquests compostos es troben en l'atmosfera, i el fet de que es trobin distribuïts entre la fase gasosa i la fase particulada de la mateixa, fa necessari un sistema de mostreig d'un volum elevat d'aire, del qual es recullen ambdues fases, la primera en sorbents, i la segona en filtres de fibra de vidre. Un exemple d'aquests dispositius es pot veure a la Figura II.14 del Capítol I, i és el que s'ha fet servir en aquesta tesi.

Per dur a terme aquesta determinació, s'han desenvolupat, en aquesta tesi, dos mètodes, tots dos basats en la utilització de la cromatografia de gasos-espectrometria de masses com a tècniques de separació i detecció, malgrat que aquests compostos també es determinen de forma habitual mitjançant cromatografia de líquids.

Els dos mètodes desenvolupats s'han diferenciat en la tècnica d'extracció, que va ser, en un primer mètode, l'extracció assistida amb ultrasons, i, en un segon mètode, l'extracció pressuritzada amb solvent. Aquestes dues tècniques van permetre una recuperació quantitativa de tots els compostos, amb recuperacions del procés d'extracció superiors al 87% en tots els casos. Malgrat això, el consum de dissolvent va ser molt més elevat en l'extracció assistida amb ultrasons que en l'extracció pressuritzada amb solvent. Així, mentre amb l'extracció assistida amb ultrasons, el consum de dissolvent total per l'extracció d'un PUF era d'uns 300 ml, en l'extracció pressuritzada amb solvent aquest era d'uns 50 ml. També es va observar que en l'extracció pressuritzada amb solvent la utilització de tan sols diclorometà era suficient, mentre que en l'extracció amb ultrasons es van utilitzar mesclures d'hexà, diclorometà i acetona.

El procés d'evaporació del solvent va representar un punt crític, en el qual les pèrdues dels compostos més volàtils van ser importants. Aquestes van dependre del volum d'extracte que calia evaporar, ja que a volums més grans, més temps d'evaporació, i també del tipus de solvent, ja que per solvents menys volàtils, també eren necessàries condicions d'evaporació més extremes.

Així, si comparem entre els dos mètodes desenvolupats, en el mètode amb extracció assistida amb ultrasons, el volum més elevat de solvent i el fet que els solvents utilitzats presentaven menys volatilitat, el procés d'evaporació del solvent va comportar pèrdues més elevades dels compostos més volàtils, obtenint recuperacions de naftalè i acenaftilè menors que amb el mètode amb extracció pressuritzada amb solvent.

Es va observar també que la repetibilitat en l'extracció pressuritzada amb solvent era superior, amb desviacions estàndards relatives (%RSD) d'entre 1 i 6%, mentre que en el mètode amb extracció assistida per ultrasons van ser d'entre 8 i 18%.

En els primers mostreigs realitzats es va observar que no es detectaven alguns dels compostos de pes molecular més elevat, malgrat que en la bibliografia sí que apareixien de forma habitual, en estudis similars. Això va fer pensar en la necessitat de disminuir els límits de detecció del mètode, i per aquest motiu es va augmentar, en el segon mètode desenvolupat, el volum de mostreig. D'aquesta forma, els límits de detecció i quantificació van permetre la detecció en les dues fases de la totalitat dels compostos estudiats.

Així, els límits de detecció van ser, per al primer mètode, d'entre 0.01 i 0.1 ng m⁻³, amb un volum de mostreig de 280 m³, mentre que en el mètode amb PLE van ser d'entre 0.001 i 0.021 ng m⁻³, amb un volum de mostreig de 1000 m³. Aquests valors són similars i comparables a d'altres trobats a la bibliografia, com per exemple els obtinguts per Albinet *et al.* [1], i que van ser d'entre 0.016 i 0.111 ng m⁻³ amb un volum de mostreig d'uns 360 m³ d'aire.

Encara que les tècniques utilitzades en els dos mètodes van resultar adequades per l'anàlisi de PAHs en mostres d'aire, els menors límits de detecció aconseguits en el segon mètode mitjançant l'augment del volum de mostreig van fer que aquest resultatés més adient per a la monitorització de PAHs en atmosferes ambientals.

[1] A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski and E. Villenave, *J. Chromatogr. A*, 1121 (2006) 106.

Tanmateix, s'han pogut comprovar els avantatges que presenta la tècnica d'extracció pressuritzada amb solvent. A més del menor volum de solvent orgànic consumit, amb el que això representa per al mediambient, i d'un temps d'anàlisi més curt, també presenta més possibilitats d'automatització, que donen lloc a una menor manipulació de la mostra i, en conseqüència, a una reducció del perill de contaminacions i d'errors de manipulació. Per tant, aquesta tècnica es va mostrar com una de les més adequades per a l'anàlisi rutinària d'aquests compostos.

En la monitorització de PAHs al Camp de Tarragona, un dels principals objectius ha estat dur a terme una avaluació preliminar dels nivells d'aquests compostos presents en àrees urbanes de Tarragona, i també en zones afectades per emissions industrials. Així doncs, en les monitoritzacions realitzades a la ciutat de Tarragona, en punts situats a la Plaça Imperial Tàrraco, i al casc antic de la ciutat, es van observar nivells mitjans del total de PAHs de 12.4 i 6.7 ng m⁻³, respectivament. Concentracions de PAHs trobades en altres ciutats han estat, per exemple, 21.4 ng m⁻³ mesurats per Albinet *et al.* [1] en parc de Marsella, França, allunyat de les fonts de PAHs, o els 54 ng m⁻³ de mitjana anual mesurats per Ravindra *et al.* [2] en una zona urbana de Flanders, Bèlgica.

Pel que fa als llocs de mostreig més propers a zones industrials, les concentracions de PAHs trobades a La Canonja, al Morell i a Perafort van estar compreses entre 4.2 i 27.7 ng m⁻³, amb mitjanes de 12.9, 10.9 i 12.2 ng m⁻³, respectivament. En altres estudis realitzats en àrees similars s'han trobat nivells significativament superiors d'aquests compostos. Així, per exemple, Cincinelli *et al.* [3] van mesurar una concentració mitjana de PAHs de 59 ng m⁻³ en una àrea industrial a Itàlia, mentre que Ravindra *et al.* [2] van trobar una concentració mitjana de 114 ng m⁻³ en una zona propera a una refinera de petroli, a Bèlgica.

Al realitzar la comparació entre els nivells de PAHs totals obtinguts en els diferents punts de mostreig urbans i industrials, és de destacar la similitud entre les mitjanes

[2] K. Ravindra, L. Bencs, E. Wauters, J. de Hoog, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Berghmans and R. Van Grieken, *Atmos. Environ.*, 40 (2006) 771.

[3] A. Cincinelli, M. Del Bubba, T. Martellini, A. Gambaro and L. Lepri, *Chemosphere*, 68 (2007) 472.

observades en tots ells, amb l'única excepció del casc antic de Tarragona, el qual presenta menys aflluència de trànsit. Malgrat això, la desviació en els resultats és menor en els llocs urbans, degut en part a la major regularitat en les fonts predominants en aquestes zones, que és el trànsit. Així, en totes les zones industrials, la variabilitat més elevada podria ser deguda a variacions en les emissions industrials. Els compostos predominants van ser en tots els casos el naftalè i el fenantrè, que van contribuir amb una mitjana del 14% i del 33% al total de PAHs mesurats.

Depenent del pes molecular dels compostos, i, per tant, de la seva volatilitat, es va poder demostrar una determinada distribució dels mateixos entre la fase gasosa i la fase particulada. Malgrat això, en la monitorització realitzada amb el primer mètode, en la qual, com s'ha esmentat abans, no es van detectar molts dels compostos menys volàtils presents a la fase particulada, la contribució observada de la fase gasosa va resultar molt elevada, d'un 91 a un 94% del total de PAHs. Per aquest motiu es considera que una estimació més real d'aquesta distribució és l'obtinguda en la monitorització realitzada amb el segon mètode, en la qual els menors límits de detecció van permetre la quantificació dels compostos més presents a la fase particulada, obtenint una contribució de la fase gasosa d'entre un 48 i un 81%. Tot i això, en general, les concentracions més elevades de PAHs es van trobar a la fase gasosa de l'aire, mentre que la fase particulada va contenir la major part dels PAHs amb més potencial carcinogènic.

Alguns autors han descrit la dependència de la relació gas/partícula amb la temperatura i, per exemple, Bi *et al.* [4] van trobar una correlació positiva en el cas dels compostos de pes molecular més baix, com fenantrè, fluorantè i pirè. Així mateix, Tasdemir *et al.* [5] van trobar un enriquiment de la fase gasosa de PAHs en condicions d'elevada temperatura, degut parcialment a un increment en l'evaporació d'aquests compostos present en superfícies, incloent el sòl i les partícules de l'aire. En el present estudi es va confirmar aquesta tendència, al trobar una dependència

[4] X. Bi, G. Sheng, P. Peng, Y. Chen, Z. Zhang and J. Fu, *Atmos. Environ.*, 37 (2003) 289.

[5] Y. Tasdemir and F. Esen, *Atmos. Res.*, 84 (2007) 1.

positiva de la relació gas/partícula amb la temperatura per a tots els compostos, amb temperatures compreses entre 18.8°C i 26°C. A més, per l'antracè, crisè i benzo[*b*]fluorantè, es va trobar una correlació més elevada, amb coeficients de determinació (r^2) de 0.85, 0.80 i 0.83, respectivament.

Amb l'objectiu de trobar una correlació entre els diferents PAHs, tot i el limitat nombre de mostres de les quals es disposava, es va aplicar el tractament estadístic de les dades mitjançant l'anàlisi per components principals (PCA) a les concentracions dels 16 PAHs obtingudes en les mostres analitzades mitjançant el mètode amb PLE. S'ha obtingut un model que explica el 91% de la variança total, i que es representa a la Figura II.6. El component principal 1 (PC1) explica el 70% d'aquesta variança, en el qual, el naftalè hi influeix de forma més important. El component principal 2 (PC2), per la seva banda, està correlacionat amb el benzo[*k*]fluorantè i el benzo[*a*]pirè.

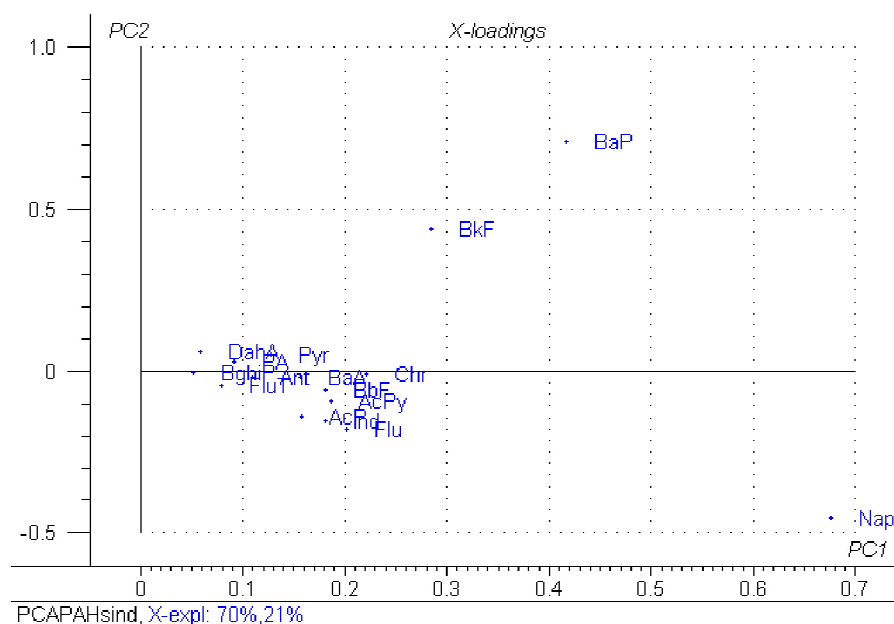


Figura II.6 Representació dels components principals PC1 i PC2 resultants de l'anàlisi multivariant de les concentracions individuals de 16 PAHs mesurades en 11 mostres recollides a Perafort.

Això pot mostrar una font diferent per aquests compostos i, mentre benzo[*k*]fluorantè i benzo[*a*]pirè estan relacionats amb emissions de vehicles [2], el naftalè pot estar relacionat amb emissions industrials concretes, ja que és un dels PAHs que és produït per al seu ús comercial [6]. Així, s'observa que el naftalè prové d'una font diferent que la de la resta de PAHs, i això podria estar relacionat amb les observacions realitzades en l'estudi dels VOCs pel que fa a les elevades concentracions de naftalè trobades a Alcover, emeses per la indústria local, si tenim en compte que Alcover i Perafort es troben a pocs quilòmetres de distància (veure Figura II.1), i que en alguna ocasió també es va trobar en aquest punt concentracions més elevades de naftalè.

Pel que fa al potencial carcinogènic, la mitjana del benzo[*a*]pirè en la fase particulada va ser de 0.67 ng m^{-3} , valor proper al valor límit per aquest compost en PM_{10} establert per la Unió Europea. La fracció carcinogènica del total de PAHs va representar un 31% del total, amb concentracions dels PAHs amb més potencial carcinogènic d'entre 1.7 i 12 ng m^{-3} . A més, el càlcul dels equivalents tòxics del benzo[*a*]pirè (BaP_{TEF}), en la qual es tenen en compte altres PAHs amb potencial carcinogènic, va resultar ser de 1.63 ng m^{-3} de mitjana. En aquest valor, les contribucions més importants són les del benzo[*a*]pirè (53%) i les del dibenzo[*a,h*]antracè (34%), valors similars als trobats per Lodovici *et al.* [7] en tres punts urbans de la ciutat de Florència, conclouent que el dibenzo[*a,h*]antracè també hauria de ser monitoritzat en aire, a més d'un gran nombre d'altres PAHs, i que, a més, per tal d'obtenir una estimació més real del seu potencial carcinogènic, els nivells de PAHs totals s'haurien d'expressar en BaP_{TEF} .

Davant de les dades obtingudes sobre els nivells d'aquests compostos al Camp de Tarragona, i tot i que els nivells observats són lleugerament inferiors que els mesurats en altres zones similars, les característiques d'aquesta regió, amb una gran implantació industrial, i la presència de dues incineradores de residus urbans i

[6] K. Ravindra, R. Sokhi and R. Van Grieken, *Atmos. Environ.*, 42 (2008) 2895.

[7] M. Lodovici, M. Venturini, E. Marini, D. Grechi and P. Dolara, *Chemosphere*, 50 (2003) 377.

industrials, fan que hagi esdevingut necessària una vigilància dels nivells d'aquests compostos. També s'ha observat que la fase gasosa conté més concentració de PAHs, mentre que la fase particulada, conté els PAHs més carcinogènics. Per tant, tot i que la legislació tan sols contempla els nivells de benzo[a]pirè en PM₁₀, es considera que per a una correcta avaluació de la toxicitat real d'aquest grup de compostos, és necessària la monitorització del total de PAHs presents en ambdues fases.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

III. CONCLUSIONS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

Les conclusions derivades de la present Tesi Doctoral són les següents:

1. Els mètodes desenvolupats per a la determinació de compostos orgànics volàtils i compostos orgànics volàtils sofrats mitjançant mostreig actiu en sorbents, desorció tèrmica i cromatografia de gasos – espectrometria de masses mostren bones recuperacions per a tots els compostos, una bona linealitat en les respostes i uns límits de quantificació suficients per a la seva determinació en aire. A més, els avantatges que presenten aquests mètodes pel que fa a l'estalvi de dissolvents i a les possibilitats d'automatització fan que siguin les tècniques més adequades per a l'anàlisi rutinària d'aquests compostos.
2. Una limitació observada en la determinació de compostos orgànics volàtils ha estat la presència en les anàlisis dels blancs dels tubs d'alguns compostos d'interès, principalment benzè i toluè, que va afectar de forma important els límits de detecció per aquests compostos. Tanmateix, els alts nivells que habitualment presenten aquests compostos en les atmosferes estudiades va permetre dur a terme la seva correcta quantificació.
3. En l'optimització de les condicions de la desorció tèrmica s'ha observat que no existeixen unes condicions individuals òptimes de flux, temps o temperatura de desorció, sinó que és necessària una valoració conjunta de les condicions òptimes, per tal d'assegurar una desorció quantitativa dels analits del tub amb sorbent, aconseguint a la mateixa vegada uns bons nivells de blancs, i una transferència de la major part possible de mostra a la columna cromatogràfica, per tal d'augmentar la sensibilitat del mètode.
4. El mètode per a la determinació de compostos orgànics volàtils sofrats mitjançant SPME - cromatografia de gasos – espectrometria de masses comporta la utilització d'instrumentació més senzilla i econòmica, encara que el mostreig realitzat en bulbs limita la tècnica pel que fa al nombre de mostres que es poden recollir, al transport de les mateixes i a l'automatització del mètode. Tot i així, l'SPME es presenta com una tècnica alternativa, la qual no requereix

l'equipament específic acoblat al cromatògraf de gasos necessari en el mostreig actiu amb sorbents i posterior desorció tèrmica.

5. La necessitat de generar estàndards gasosos per dur a terme la calibració amb SPME no representa una limitació important, obtenint una bona linealitat en les rectes de calibració i una bona repetibilitat en l'anàlisi dels estàndards.
6. Les dues tècniques d'extracció, l'assistida per ultrasons i la pressuritzada amb solvent, presenten ambdues bones recuperacions pels compostos estudiats. El mètode en què s'ha utilitzat l'extracció pressuritzada amb solvent ha presentat una repetibilitat en les extraccions més elevada que l'extracció assistida amb ultrasons. A més, el tipus i la important reducció del volum de solvent utilitzat ha permès evitar pèrdues dels analits més volàtils en el procés d'evaporació.
7. L'extracció assistida amb ultrasons requereix un equipament més senzill i assequible, però també cal més manipulació de la mostra i més consum de solvents orgànics, mentre que l'extracció pressuritzada amb solvent presenta avantatges pel que fa a l'automatització, al volum de solvent utilitzat i al temps d'anàlisi, però requereix la disponibilitat d'un equipament d'elevat cost.
8. Els compostos predominants en atmosferes urbanes del Camp de Tarragona han estat *i*-pentà, toluè, *n*-pentà, xilens, benzè i etilbenzè. S'han observat evidències que mostren que els nivells de VOCs en aquestes zones estan principalment influenciats pel trànsit, el qual determina, per exemple, la variabilitat diürna dels nivells de VOCs. El trànsit representa també, en les zones urbanes, l'única font predominant per al xilè i l'etilbenzè. En canvi, per al benzè i el toluè, es va observar la influència d'altres fonts.
9. En les zones industrials s'han trobat en ocasions nivells elevats d'altres compostos, com 1,2-dicloroetà, clorur de metilè, hexà, isopropilbenzè, isoprè, 1,4-diclorobenzè o estirè, depenent del moment i del lloc de mostreig. S'observa

una elevada variabilitat entre les concentracions, detectant-se en alguns casos altes concentracions d'alguns VOCs, degudes a emissions industrials puntuals.

10. A l'intentar relacionar els nivells de VOCs amb els nivells d'ozó, l'homogeneïtat i els baixos nivells de les concentracions d'ozó observats en la campanya de mostreig han fet que no es pogués observar de forma senzilla una clara tendència. L'anàlisi per components principals sí que ha permès observar una certa correlació positiva entre ells.
11. Les campanya de monitorització en les dues estacions depuradores d'aigües residuals ha permès obtenir dades sobre les emissions de compostos orgànics volàtils sofrats en les diferents etapes del seu procés. El compost més abundant en tots els casos ha estat el sulfur de dimetil i, encara que les característiques de disseny de cada punt de mostreig resulta determinant en els nivells observats, les concentracions més elevades de VOSCs s'han mesurat en els processos de tractament de fangs.
12. En el mostreig de zones properes a les estacions depuradores d'aigües residuals s'han trobat nivells de compostos orgànics volàtils sofrats molt inferiors al seu llindar d'olor, no contribuint els compostos estudiats, per tant, a les males olors que afectaven aquestes zones en el moment del mostreig.
13. La mitjana d'hidrocarburs aromàtics policíclics trobada en els diferents llocs de mostreig ha estat molt similar, encara que els nivells urbans han mostrat menys variabilitat que els nivells industrials. Els compostos predominants han estat en tots els casos el fenantrè i el naftalè.
14. Confirmant anteriors estudis, les concentracions més elevades de PAHs s'han trobat a la fase gasosa de l'aire, mentre que la fase particulada conté la major part dels PAHs amb més potencial carcinogènic. Això suggereix que, en la monitorització de PAHs a l'atmosfera, l'anàlisi d'ambdues fases és important.

15. Tot i que la normativa actual no exigeix la mesura dels nivells dels compostos estudiats, amb l'excepció del benzè, a partir de les dades obtingudes es considera que, donada la presència generalitzada dels mateixos, sobretot pel que fa als VOCs i als PAHs, en atmosferes urbanes i industrials del Camp de Tarragona, és necessari establir una monitorització continuada d'aquests compostos, per tal d'anar construint un banc de dades dels seus nivells, que permeti l'avaluació dels efectes tòxics i carcinogènics que tenen sobre la població i el mediambient, així com un control de l'evolució de la seva presència, i la detecció d'episodis puntuals d'elevades concentracions.

ANNEX I. SAMPLING AND PRECONCENTRATION TECHNIQUES
TO THE DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC
COMPOUNDS IN AIR SAMPLES

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

**SAMPLING AND PRECONCENTRATION TECHNIQUES TO THE DETERMINATION OF
VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN AIR SAMPLES**

Maria Rosa Ras, Francesc Borrull and Rosa Maria Marcé

*Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona,
Catalonia, Spain*

Abstract

Because air is a complex and heterogeneous system, which continuously evolves in both time and space and is influenced by atmospheric and geographical conditions, the crucial point in air analysis is the sampling step. Moreover, due to the low levels of pollutants present in the atmosphere, an enrichment step is often required. This review deals with the most common techniques for the sampling and preconcentration of volatile organic compounds (VOCs) in air samples, such as whole air collection in containers, which is usually combined with a preconcentration step, and solid sorbent enrichment methods, together with a description of the solid sorbents used to trap VOCs in the air, and of subsequent desorption techniques. In recent years, many efforts have been made to improve on-line analysis methods, which offer real-time data and are useful for providing rapid results. This paper examines the application of sorbent trapping to on-line analysis and other techniques for on-line analysis, such as membrane extraction and selected ion flow tube mass spectrometry.

Keywords: Active sampling, air sample enrichment, passive sampling, sorbent trapping, volatile organic compounds.

1. INTRODUCTION

Over the past decades interest in the trace analysis of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air has grown considerably. Hydrocarbons are the main group of atmospheric VOCs. They play an important role in physicochemical processes of the troposphere as they significantly

contribute to the formation of ozone and other photochemical oxidants. They can also pose a serious hazard to human health and the environment due to the well-known toxicity of several compounds, such as benzene or 1,3-butadiene. Table 1 shows some of the most common VOCs determined in ambient air, distinguished by their capacity as ozone precursors [1].

Table 1. More frequent volatile organic compounds determined in environmental air samples.

VOCs with significant photochemical ozone creation potential		Other VOCs	
1-Pentene	Ethylbenzene	1,1-Dichloroethylene	Dibromochloromethane
2- <i>cis, trans</i> -Pentene	Styrene	Methylene chloride	1,2-Dibromoethane
Isoprene	<i>o</i> -Xylene	<i>cis, trans</i> -1,2-Dichloroethylene	Tetrachloroethene
<i>i</i> -Hexene	Isopropylbenzene	1,1-Dichloroethane	Chlorobenzene
<i>m,p</i> -Xylene	<i>n</i> -Propylbenzene	2,2-Dichloropropane	1,1,1,2-Tetrachloroethane
1,3,5-Trimethylbenzene	<i>sec, tert</i> -Butylbenzene	Bromochloromethane	Bromoform
1,2,4-Trimethylbenzene	<i>p</i> -Isopropyltoluene	Chloroform	1,1,2,2-Tetrachloroethane
1,4-Dichlorobenzene	<i>n</i> -Butylbenzene	1,1,1-Trichloroethane	1,2,3-Trichloropropane
<i>i</i> -Octane	<i>i</i> -Pentane	1,2-Dichloroethane	Bromobenzene
<i>n</i> -Heptane	<i>n</i> -Pentane	1,1-Dichloropropene	2-Chlorotoluene
Toluene	<i>n</i> -Hexane	Benzene	4-Chlorotoluene
<i>n</i> -Octane		Carbon tetrachloride	1,3-Dichlorobenzene
		Trichloroethylene	1,2,3-Trimethylbenzene
		1,2-Dichloropropane	1,2-Dichlorobenzene
		Dibromomethane	1,2-Dibromo-3-chloropropane
		Bromodichloromethane	1,2,4-Trichlorobenzene
		<i>cis, trans</i> 1,3-Dichloropropene	Naphthalene
		1,1,2-Trichloroethane	Hexachlorobutadiene
		1,3-Dichloropropane	1,2,3-Trichlorobenzene

Determining individual components is preferable to finding the sum of total VOCs because of the importance of the individual constituents. So, the analytical method of choice is gas chromatography coupled with flame ionization detection (FID), electron capture detection (ECD) or mass spectrometry (MS).

Air has complex characteristics. It is a heterogeneous system composed of gases, liquids and solid particles and its composition can be affected by meteorological conditions, diffusion, and reactivity. So, the crucial point in air analysis is the sampling step. This procedure must allow representative samples to be taken,

avoiding any variation in their composition. It should also be as simple as possible to enable field sampling. Moreover, due the low levels of these pollutants in the atmosphere, an enrichment step is often required in order to reach acceptable detection limits.

The most common techniques used to sample and preconcentrate VOCs in air are whole sampling of air in special recipients, collection onto solid adsorbents, and continuous sampling and on-line analysis. Some of these require combination with another enrichment technique, such as cryogenic trapping. Selecting the right method, or combination of methods, may depend on the compounds of interest, expected concentration range, required level of sensitivity, accuracy and precision, selectivity and the presence of interferences, the type of sample required (grab, time-integrated, or real-time sampling), portability and cost.

The aim of this review is to provide an overview of the sampling and enrichment techniques for volatile organic compounds in air samples, their characteristics, and main advantages and disadvantages. The subjects covered also include the latest advances in the application of sorbent trapping and other techniques, such as membrane extraction and selected ion flow tube mass spectrometry, to on-line analysis.

2. WHOLE AIR COLLECTION TECHNIQUES

Collecting air samples in a container is the simplest way to collect air samples. The

samples are usually analyzed later using gas chromatography, by direct injection or, more frequently, in combination with a preconcentration step. This technique presents some advantages over sorbent methods as it allows, for example, whole-air sampling, avoiding the breakthrough of target compounds and eliminating the need for thermal or solvent desorption. It also provides multiple aliquots for replicate analysis and time-integrated samples can be obtained using controlled-flow pumps with bags or metal containers. Several types of containers can be used: gas-tight syringes, glass bulbs, bags, or metal containers, although the most widely used are plastic bags and stainless-steel containers [2]. The U.S. Environmental Protection Agency (EPA) adopted two evacuated canister methods to determine VOCs (TO-14A [3] and TO-15 [4], which includes polar compounds). This sampling method has been widely used for air toxics monitoring [5, 6].

Plastic bags (such as Tedlar, Teflon or aluminized Tedlar) are simple to use, inexpensive and available in various sizes, normally from 500 ml to 100 l. Plastic bags are reused after cleaning by repeatedly filling the bag with pure nitrogen or ultrahigh purity air, and evacuating them with slight negative pressure. A disadvantage of using Tedlar bags is that compounds may not remain stable for more than 24-48 hours [2]. Some bags are also permeable to certain chemicals, and losses of significant amounts of sample have been observed when they have been stored for prolonged periods [7]. Moreover, Tedlar bags can allow humidity to diffuse when relative humidity levels differ between the inside and outside. A double

layer Tedlar bag has been designed with a drying agent between the two films to limit the impact of external humidity on a low-humidity sample [8].

Unlike the plastic bags, the principle disadvantages of using metal canisters are the high initial cost. Wang et al. [9] has reviewed evacuated canister methodology to determine VOCs in ambient air. In order to minimize internal surface reactivity, every canister is treated either by Summa passivation, which coats the surface of the canister with a pure chrome-nickel oxide layer, or by chemically bonding a thin fused-silica layer to the stainless steel surface. Prior to use, canisters must be carefully cleaned and evacuated in order to avoid contamination [2, 7]. Samples are collected using two methods: either grab sampling, or time integrate sampling. They can also be collected either with sub-atmospheric pressure (passive) or pressurized with a pump (active). The active method allows the sample to be pressurized and the collection of larger sample volumes, which are not limited by the volume of the container. However, the pump does represent a potential source of contamination or air leaks [6, 7]. The use of pressurized and sub-atmospheric pressure canisters for sample collection is described in USEPA method TO-14A [3].

In whole air sampling, VOC preconcentration is usually a necessary intermediate step prior to analysis. Either sorbent or cryogenic trapping can be used to do this [2, 7, 9]. The USEPA TO-14A [3] and TO-15 [4] methods establish the use of a cryogenic trap and, for example, Chang et al. [10] drew aliquots of canister-collected samples to a cryogenic trap packed with fine

glass beads cooled at -170°C for preconcentration. Heating the trap to 80°C , the trapped VOCs were flushed into a stream of high purity helium gas in the chromatographic column. Tolnai et al. [11] used a multilayer adsorbent bed packed with Carbosieve S-III, Carbotrap and Carbotrap C. It was kept at -80°C , and then heated for the desorption and injection of analytes onto the column. Solid-phase microextraction (SPME) has also been used to preconcentrate analytes from air collected in containers [12]. Also, Mangani et al. [13] used "cold" solid phase microextraction to preconcentrate compounds from air samples collected into stainless-steel canisters using sub-ambient temperatures to enhance the retention capability of the SPME fiber.

A big challenge is removing water from the sample, which, although is an advantage in the case of Summa canisters, where water enhances the stability of collected VOCs, it can also interfere with subsequent analytical techniques. Some problems resulting from humid air streams include loss of VOCs in condensed water, blockage of cryogenic traps through the formation of ice, variability in GC retention time by overloading and damaging the stationary phase, and deterioration of the mass spectrometer ion source due to ionization of H_2O .

There are several techniques for removing water vapor from gas streams. These include drying using desiccants, adsorbents, crycondensation and permeation [9]. Some of the most popular desiccants used to dry ambient air are $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, MgCO_3 , CaCl_2 , LiCl and K_2CO_3 . The desiccant should not cause contamination nor lead to the loss of compounds. The adsorbents used for drying

are silica gel, Al_2O_3 and Zeolites. Irreversible adsorption of analytes along with the water may occur with very polar and heavy compounds. When this happens, the adsorbent trap is heated to release the adsorbed analytes. Cryocondensation is performed by passing the gas stream through a cooled trap (-80°C) to condense the water. Specially designed condensers can also be used at moderate subambient temperatures (-10°C) on glass beads prior to sample elution in a GC column. Permeation drying is done by flushing the gas stream through a Nafion tube, which is an ionic copolymer of tetrafluoroethylene (Teflon) and a fluoro-sulfonic acid group. Water diffuses through the tubing to an external surface and evaporates in a highly selective process which prevents contamination of the sample and losses of analytes [9]. The USEPA TO-14A method calls for use of a Nafion dryer upstream from the trap. Figure 1 shows a diagram of the different combinations mentioned here.

The influence of ozone on the sampling and storage of VOCs in canisters has been studied by Palluau et al. [14]. They observed a decrease in concentration of many vinyl group compounds, such as ethylene and propene, in the presence of ozone. Chemical reactants, such as NaCO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and KI, have been used to remove O_3 [9]. The advantages and disadvantages of whole air collection techniques are summarized in Table 2.

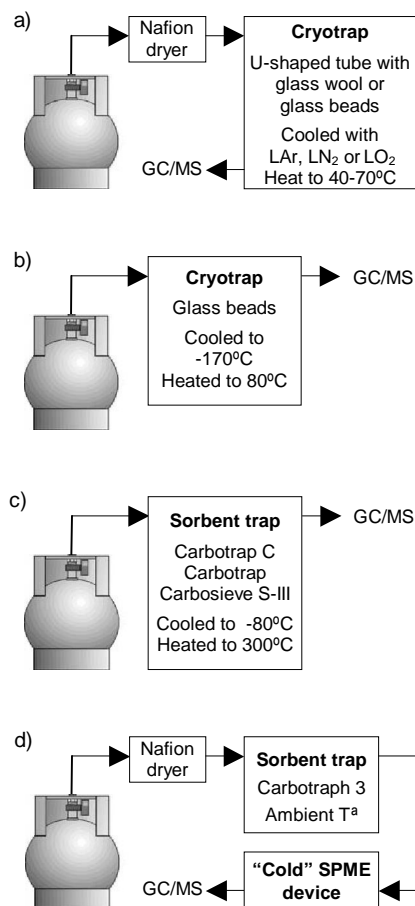


Figure 1. Examples of different configurations used in systems for trapping volatile organic compounds in ambient air collected in canisters, including a) the established USEPA TO-14 method, and methods used by b) Chang et al. (2003) [9], c) Tolnai et al. (2000) [10] and d) Mangani et al. (2003) [12]. Devices in bold are the preconcentration techniques used in each configuration.

Table 2. Comparison of the advantages and disadvantages of the reviewed sampling and preconcentration techniques for air analysis.

Technique	Advantages	Disadvantages
Whole air collection	<p>Simple technique. Whole air collection. No analyte breakthrough. Desorption no needed. Multiple aliquots of the sample.</p>	<p>Initial cost of Canisters. Careful cleaning of the container is required. Sample instability and losses of analytes in plastic bags. Passivation treatment is required for Canisters. Preconcentration step needed, e.g. SPME.</p>
Sorbent enrichment	<p>Preconcentration of analytes allow lower method detection limits. A number of different sorbents is commercially available.</p>	<p>Losses of analytes due to ozone and humidity interferences. Sorbent must be conditioned. Inertness of some sorbents. Possible interferences in blank analysis and artifact formation.</p>
Active sampling into solid sorbents	<p>High preconcentration efficiency. Possibility of multisorbent beds, allowing the preconcentration of a wide range of volatilities. Easy calibration in comparison with passive sampling. Possibility of automated analysis. Moisture traps can avoid the interference of water. Use of orogenic traps and microtraps.</p>	<p>Sampling pumps and flow-meters are needed. Breakthrough of analytes.</p>
Passive sampling into solid sorbents	<p>Small and simple devices. Sampling pumps and flow-meters no needed. Time-weighted average concentration can be determined. Radial passive samplers can be thermally desorbed. Wide range of commercially available sampling devices.</p>	<p>Not suitable for short-term variations of analyte concentration. Low preconcentration capacity in comparison of active sampling. Efficiency influenced by the design of the sampler. Enrichment factors for individual analytes must be determined. Automated analysis is not always possible. Sensitive to temperature fluctuations and air movement. Problems of contamination and artifact formation, more pronounced than in active sampling.</p>
Membrane extraction	<p>High enrichment power. Great selectivity in the enrichment. Solvent use is avoided. High automation potential. Good capabilities for automated and on-line analysis.</p>	<p>Time needed to complete the permeation process due to boundary layer effects.</p>

3. ENRICHMENT INTO SOLID SORBENTS

Adsorptive enrichment on solid adsorbents is a technique often used to combine the preconcentration with the sampling step, which, either by active or passive sampling, is a well established sample preparation technique for VOCs in air [15]. The VOC portion of the air sample can be collected exclusively by trapping it using solid-phase extraction, through the adsorption or reaction of the VOCs with a solid substrate.

3.1 Active methods

Active sampling consists of pumping a defined volume of air through a bed of sorbent(s) in a tube where analytes are retained. Active sampling with sorbents is the most versatile option, and several official methods have been established based on this technique, such as EPA TO-17, ASTM D-6196-97, NIOSH 2549 and ISO 16017-1,2. Standard tube characteristics have also been defined: 3.5 inches long and ¼ inch external diameter, which can sample efficiently at flow-rates of from 10 to 200 ml min⁻¹. Moreover, stainless steel sorbent tubes, whose scheme is showed in Figure 2, are adapted to thermal desorption (see section 3.4). In active sampling, flow rates can vary from 10 to 1000 ml min⁻¹, collecting sample volumes ranging from 0.1 to 150 l [7].

Tubes filled with only sorbent have been used to monitor some VOCs in ambient air by Rao et al. [16]. They determined benzene in workplace and ambient air using activated coconut shell charcoal, based on ASTM Method D3686. Charcoal beds have been used by other authors [17, 18]. Tenax has

been widely used for air monitoring and, for example, Baroja et al. [19] determined 42 volatile aromatic and chlorinated hydrocarbons in ambient air by active trapping in Tenax TA tubes. Srivastava et al. [20] used tubes filled with Chromosorb 106 to trap VOCs in indoor air and tubes filled with Anasorb CSC were used by Gariazzo et al. [21] to trap VOCs in ambient air.

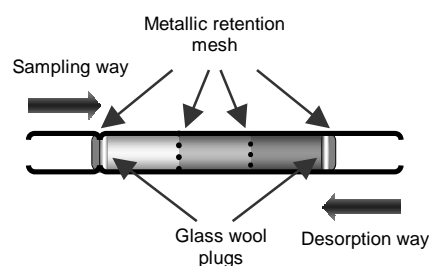


Figure 2. Diagram of a multi-sorbent tube for dynamic sampling of volatile organic compounds.

On the other hand, if analytes in a broad volatility range are determined, it is often useful to select more than one adsorbent and to arrange them in order of increasing adsorbent strength for sampling. In this case, it is especially important that the sampling direction be from the weakest to strongest sorbent, to keep the less volatile compounds from being irreversibly retained in the strongest sorbent. If thermal desorption is used, it must be done in the opposite direction, as is indicated in Figure 2.

A widely used sorbent combination is Tenax and Carbopack B/Carbograph 1 and Spherocharb/Carboxen 1000. However, carbon-based sorbents are not completely inert, and some labile analytes, such as sulfur compounds, can be degraded.

Kuntasal et al. [22] used Tenax TA and Carbopack B to collect 102 individual VOCs ranging from C₅ to C₁₂. Tubes filled with Carbotrap, Carbopack X and Carboxen-569 were used by Ribes et al. [23] to trap isocyanates, isocyanato- and isothiocyanatocyclohexane, among other VOCs.

Adsorbents may also be cryogenically cooled during sampling to enable the collection of volatile analytes. This helps to maintain sufficient sorption capacity and reduces the amount of sorbent, allowing on-line injection to the GC (see section 4.1)

The presence of ozone and humidity can interfere in sorbent trapping. Interference caused by ozone can result in significant analyte loss, especially for reactive unsaturated compounds. This effect is also influenced by the adsorbent used for sampling, as in the case of Tenax. No significant ozone interferences have been observed, however, if carbon-based adsorbents are used [24].

Interference caused by water must be also avoided, and moisture traps should be used, mainly when activated carbon is the chosen sorbent. Rao et al. [16] trapped benzene in active coconut charcoal using a silica gel trap attached to the sampling tube. Elbir et al. [18] collected ambient VOCs using a moisture trap of calcium chloride attached to sampling tubes filled with activated carbon.

3.2 Passive methods

Analyte enrichment in passive samplers results from the diffusion of analytes from the immediate surroundings to the inside of

the sampler. There they are trapped on the surface or in the bulk of a trapping medium. Since the adsorbent has a strong affinity for the contaminant, a concentration gradient can be established which favors diffusion of the contaminant from the air to the adsorbent. The layer of adsorbent is covered with a barrier material, whose outer surface is exposed to the contaminated air. The barrier is a semi-permeable membrane or a layer of plastic drilled with many small parallel holes. Fick's law of diffusion describes the principle of passive sampler operation, which is detailed in the literature [25]. Briefly, Fick's first law can be explained by the following equation [7]:

$$m / (t A) = D (C_a - C_t) / L \quad (1)$$

where m=mass of substance that diffuses (μg), t=sampling interval (s), A=cross sectional area of the diffusion path (cm²), D=diffusion coefficient for the substance in air (cm² s⁻¹), C_a= concentration of substance in air (μg cm⁻³), C_t = concentration of substance above the sorbent, assumed to be 0, and L=diffusion path length (cm). Assuming that adsorbents act as a perfect sink (C_t=0), this equation can be simplified to:

$$m / (t C_a) = D A / L \quad (2)$$

The term "m / t C_a" is called the uptake rate or sampling rate. Theoretically, this is constant for an analyte and a type of sampler. Once it has been determined, it can be used to calculate the ambient concentration, C_a, from a measured mass of analyte. Figure 3a shows the process of diffusion.

One initial way to determine uptake rates is to use the theoretical values of diffusion coefficients and accurate geometrical sampler parameters (cross-sectional area and length of diffusion path). The experimental approach involves experimental determination of uptake rate coefficients based on the exposure of the sampler to standard gas mixtures in exposure chambers [25]. Uptake rates have been studied by many authors. For example, Strandberg et al. [26] evaluated the uptake rates of two types of diffusive samplers, SKC-Ultra (badge type) and Radiello[®] (radial type), using Carbo-pack X or Carbograph 5 to measure 1,3-butadiene and benzene. They found them to be independent of atmospheric concentrations of compounds for Carbo-pack.

Different types of passive samplers are commercially available and have been used for the determination of environmental VOCs, such as OVM 3500 by 3M (Two Harbors, Minnesota, U.S.A.), ORSA 5 by Drägerwerk AG (Lübeck, Germany), Gasbadge, made by National Mine Service (Saskatchewan, Canada), SKC-Ultra, by SKC Inc. (Eighty Four, U.S.A.) or Radiello[®], patented by Fondazione Salvatore Maugeri-IRCCS (Padova, Italy) and distributed by Supelco (Bellefonte, U.S.A.).

Compared with dynamic techniques, passive samplers offer some advantages, such as the elimination of portable pumps and flowmeters. Relatively small and simple, these devices can be left unattended for long-time exposures. Moreover, they are suitable for the determination of time-weighted average concentration based only on exposure time, without knowing the sample volume. On the

other hand, passive sampling is not suitable for monitoring short-term variations in analyte concentration due to the "historic" nature of the results; the lower enrichment efficiency compared to dynamic techniques; the need to determine enrichment factors for individual analytes; and the impossibility of automating the analysis in most cases.

Passive enrichment is sensitive to temperature fluctuations and air movement, and the efficiency of a passive sampler can be influenced not only by factors such as sampler storage, exposure, storage after exposure and desorption of analytes, but also by sampler design [25]. The limitations of passive samplers include problems of contamination and artifact formation. These are more pronounced than for active samplers because longer sampling periods are required, due to the very low uptake rates. Blank levels of unexposed monitors have to be considered to correct data from exposed samplers. Artifacts may also form during storage. Due to the characteristics mentioned above, diffusive sampling is mainly used to monitor indoor atmospheres [27] although it has also been used for outdoor ambient atmospheres [28].

Conventional passive samplers fall into two main geometrical categories: axial passive samplers (shown in Figure 3a) which are characterized by a long axial diffusion path and a low cross-sectional area, and radial passive samplers (Figure 3b), which have a diffusion path parallel to the cartridge radio and a greater cross-sectional area, allowing higher uptake rates. Radial passive samplers are commercially available as Radiello[®] (FSM, Padova, Italy). Radiello[®] samplers have 100 times more area than

axial samplers. This, combined with a shorter diffusion path, allows reduced sampling times. They are also compatible with thermal desorption. Radiello® samplers have been widely evaluated for use in monitoring BTEX and VOCs by many authors, such as Pennequin-Cardinal et al. [29], who found the blank values and analytical recovery of a mixture of 37 VOCs trapped in Carbograph 4 and released by thermal desorption to be in accordance with European Standard EN 13528-2 requirements, and uncertainty for benzene to be 20%.

However, radial diffusive samplers frequently reach sorbent saturation with analytes, which has an associated risk of inverse diffusion. This was suggested as the probable reason of the decline in uptake rates for 1,3-butadiene over longer periods (one week) found by Strandberg et al. [26] using Radiello® with Carbo-pack X, the effect being less pronounced with SKC-Ultra.

Data obtained from passive samplers is often verified by comparison with data obtained by a reference method, which is most commonly a dynamic technique. Bruno et al. [30] evaluated Radiello® for its potential for BTEX monitoring and subsequent thermal desorption. They found low blank values, good storage stability of sorbent cartridges and a high level of correlation between BTEX measurements with Radiello® and conventional BTEX analyzers. Other authors have tested and compared different types of diffusive samplers for their applicability to VOC monitoring [26], and a review of passive sampling of air was recently published by Partyka et al. [25]. A summary of

advantages and disadvantages of sorbent enrichment, as well as active and passive sampling, is included in Table 2.

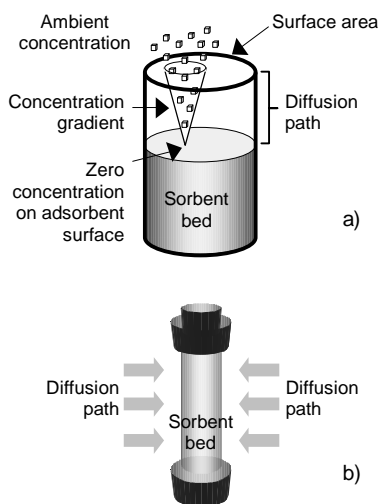


Figure 3. Diagram of a) diffusion process and b) radial diffusion sampler.

3.3 Types of sorbents

In general, both passive and active sampling can employ the same adsorbent material and desorption techniques. The following criteria should be taken into consideration in the selection of a trapping medium: strength of interactions between the sorbent and the analyte (this affects both the sorption and release of the analytes from the trapping medium), cost, and ease of use. An ideal sorbent for preconcentrating VOCs should also have infinite breakthrough volume for the compounds of interest, complete desorption of them at moderate temperatures, no generation of artifacts and no retention of water vapor. However, no

single available sorbent material meets all of these criteria, and there is a tendency, as mentioned in section 3.1, to use multiple sorbents in order to focus on a wider range of VOCs. In order to avoid contamination of the adsorbent, it should be conditioned, air should be prevented from diffusing into it, and it should be stored in a purified atmosphere at low temperatures [31]. The nature and properties, and advantages and disadvantages of commercial sorbents for air monitoring have been widely discussed [24].

The main types of solid adsorbents used in air monitoring are porous organic polymers, graphitized carbon blacks, carbon molecular sieves and activated charcoal. Porous organic polymers have medium surface areas and are hydrophobic. A serious drawback is the limited temperature stability of several adsorbents, restricting the application of thermal desorption. In the case of Tenax, artifacts tend to be generated by the degradation of sorbent after exposure to O₃ and NO₂, or by the conversion of compounds. Tenax is a very hydrophobic material, characterized by high thermal stability. A mixture of Tenax and a graphitized carbon black, Tenax GR, offers the advantages of both materials (see Table 3). Chromosorb 106 has a higher specific surface area than Tenax, but also lower temperature stability and higher blank levels, which makes it impractical for trace analysis. Graphitized carbon blacks are non-specific, non-porous adsorbents, with high levels of surface homogeneity and hydrophobic properties. The graphitization process eliminates specific adsorption sites, and hinders the formation of hydrogen bonds. As a consequence, very polar and small

molecules (like water) are not strongly adsorbed. Carbon molecular sieves are micro-porous adsorbent materials with a narrow pore-size distribution and a high temperature limit (>400°C). They are designed for the enrichment of small molecules, such as light hydrocarbons. They are often used in combination with weaker adsorbents for sampling, with a sequential adsorbent arrangement that prevents high-boiling compounds from entering the carbon molecular sieve tube where high boiling analytes would be strongly adsorbed, making complete desorption difficult. Carbon molecular sieves have higher water uptake relative to graphitized carbon blacks. Activated charcoal, which is one of the most common sorbents used in solvent desorption, is characterized by broad pore-size distribution, high specific surface areas (800 – 1500 m² g⁻¹) and high temperature stability. The drawbacks of activated carbon include the adsorption of water, the irreversible adsorption of analytes and a high desorption temperature. Activated carbons are mainly applied for workplace air monitoring with passive samplers [31].

There are a number of different adsorbents available commercially. These are shown in Table 3, together with their nature and characteristics. These sorbents have been evaluated by several authors for their ability to trap and release organic compounds [32]. For example, Volden et al. [33] studied the stability of frequently occurring indoor VOCs in Tenax TA, Chromosorb 106 and Carbotrap for 28 days. Chromosorb 106 showed the highest level of stability, while Tenax TA and Carbotrap were more influenced by variations in storage time, temperature and analyte loading.

Water uptake by carbon molecular sieves (CMS) and graphitized carbons was investigated by Fastyn et al. [34]. CMSs such as Carboxen 1002, Carboxen 1003 and Anasorb CMS adsorb higher amounts of water than graphitized carbons, e.g. Carbograph 5TD and Carbopack X and Carbopack Y, which had lower water-trapping levels. Two different water adsorption mechanisms were in operation: adsorption on polar centers and micropore volume filling. Adsorption on polar centers occurs at a low percentage of relative humidity (%RH). At high %RH, micropore volume filling becomes predominant for CMS. The dry purging technique is suggested to remove adsorbed water. While Carbograph 5TD and Carbopack X require only a few hundred ml of dry air, much larger volumes are needed for CMS.

Some new sorbents have recently been developed. For example, Wu et al. [35] synthesized and assessed mesoporous silica MCM-41 for its applicability to VOC trapping. While it exhibited a very uniform adsorption ability for C_8 - C_{12} compounds, it showed little sorption for smaller molecules from C_3 to C_7 . In terms of thermal desorption of VOCs, C_8 - C_{12} compounds could be easily released at moderate temperatures of about 150°C, much lower than those needed in the case of carbon molecular sieves. Two new generations of poly(styrene-divinylbenzene) resins, Bond Elut ENV and LiChrolut EN, commonly used in solid-phase extraction

(SPE), were evaluated by López et al. [36] as sorbents for gas-phase sampling followed by thermal desorption, and compared with Tenax TA. LiChrolut EN showed stronger retention, but a poorer chromatographic behavior, giving asymmetric elution profiles. The two new sorbents decreased their retention with temperature much faster than Tenax.

Carbon nanotubes (CNTs), which can be visualized as a sheet of graphite that has been rolled into a tube, with either single walled or multi-walled structures, have attracted great attention because of their properties. Due to their porous graphite structure, it is possible to use CNTs as adsorbent to preconcentrate VOCs in environmental samples. Li et al. [37] evaluated a type of purified multi-walled carbon nanotube (PMWCNTs) as an adsorbent trapping for VOCs in gaseous samples. On PMWCNTs, all tested compounds presented breakthrough volumes two to three-orders larger than those showed on Carbopack B, and recovery rates from 80 to 110%, which were not affected by humidity. Hussain et al. [38] studied the adsorptive behavior of single and multi-walled carbon nanotubes (CNTs) either packed or self-assembled onto a micro-sorbent trap. The CNTs showed highly favorable adsorption as well as desorption, with relatively large breakthrough volumes and narrow desorption bandwidth.

Table 3. Characterization of various adsorbent materials commonly used for adsorptive enrichment in ambient air analysis [7, 24, 31, 44].

Sorbent	Strength	Volatility range	Surface Area (m ² g ⁻¹)	Max. T ^a (°C)	Composition	Example of analytes
Porous organic polymers						
Tenax TA	Weak	Bp 100-400°C n-C ₇ to n-C ₂₆	~35	350	Poly(2,6 diphenyl-p-phenylene oxide)	Aromatics except benzene, non-polar compounds (bp>100°C), and less volatile polar copounds (bp>150°C)
Tenax GR	Weak	Bp 100-450°C n-C ₇ to n-C ₃₀	~35	350	Poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide) + 23% graphitised carbon	Alkyl benzenes, PAHs, PCBs and as above for Tenax TA
Chromosorb 106	Medium	Bp 50-200°C n-C ₅ to n-C ₁₂	~750	225 - 250	Styrene-divinylbenzene copolymer	Wide range of VOCs including volatile oxygenated compounds
Chromosorb 102	Medium	Bp 50-200°C	~350	250	Polystyrene	Wide range of VOCs including volatile oxygenated compounds and haloforms less volatile than methylene chloride
Porapak N	Medium	Bp 50-150°C n-C ₅ to n-C ₈	~300	190	Polyvinyl-pyrrolidone	Specific for volatile nitriles: acrylonitriles, acetonitrile and propionitrile. Also good for pyridine, volatile alcohols from ethanol, MEK (methyl-ethyl-ketone), etc.
Porapak Q	Medium	Bp 50-200°C n-C ₅ to n-C ₁₂	~550	250	Ethylvinyl and divinylbenzene copolymer	Wide range of VOCs including oxygenated compounds
Graphitized carbon blacks						
Carbotrap C Carbopack C Carbograph 2TD	Very weak	n-C ₈ to n-C ₂₀	~12	>400		Hydrocarbons to C ₂₀ , alkyl benzenes
Carbotrap Carbopack B Carbograph 1TD	Medium -weak	n-C _{5/6} to n-C ₁₄	~100	>400	Graphitized carbon black, in which, surface area depends on the extent of graphitization process	Wide range of VOCs including ketones, alcohols and aldehydes (bp>75°C), and all polar compounds within the volatility range specified, and perfluorocarbon tracer gases
Carbopack X	Medium	n-C _{5/6} to n-C ₈	~240	>400		Hydrocarbons, BTX
Carbograph 5TD	Medium	n-C ₅ to n-C ₈	~560	>400		Hydrocarbons
Carbon molecular sieves						
Spherocarb UniCarb	Strong	Bp (-60)-80°C n-C ₃ to n-C ₈	~1200	>400	Produced by pyrolysis of organic polymers, commonly polyvinylidene chloride, poly(vinyl chloride) or corresponding	Very volatile compounds such as VCM (vinyl chloride monomer), ethylene oxide, CS ₂ , CH ₂ Cl ₂ and CH ₃ Cl. Also for volatile polar compounds, e.g., MeOH, EtOH and acetone

Table 3. (continuation)

Sorbent	Strength	Volatility range	Surface Area (m ² g ⁻¹)	Max. T ^a (°C)	Composition	Example of analytes
Carbosieve SIII	Very strong	Bp (-30)-150°C Ethane to n-C ₅	~800	>400	copolymers, which eliminate hydrogen chloride at temperatures of about 180°C, leaving the porous carbon backbone	Ultravolatile compounds such as C ₂ , C ₃ and C ₄ hydrocarbons
Carboxen 1000	Very strong	C ₂ - C ₃	>1200	>400		Ultravolatile hydrocarbons
Molecular Sieve 5A	Very strong	Bp (-60)-80°C	>1200	350 - 400		Nitrous oxide
Molecular Sieve 13X	Very strong	Bp (-60)-80°C	>1200	350 - 400		1,3-Butadiene
Active Charcoal	Very strong	Bp (-80)-50°C	>1000	400	Produced by low-temperature oxidation of vegetable charcoal	Metal content may catalyze analyte degradation. Rarely used for thermal desorption. With care, used for ultravolatile compounds, such as C ₂ , C ₃ and C ₄ hydrocarbons

3.4 Desorption techniques

The adsorption of VOCs on solid sorbents is one of the most common sampling techniques. Once analytes are trapped, they must be released for analysis. The most common extraction techniques are solvent extraction and thermal desorption.

3.4.1 Solvent desorption

Solvent extraction allows longer sorbent beds, higher flow-rates and larger total sample volumes than thermal desorption. It is often used for processing passive samplers, and is the best technique for thermally labile compounds. Furthermore, samples can be analyzed repeatedly, and no expensive equipment is required. However, the sample is diluted, and can be contaminated by the solvent. Trace analysis may require solvent evaporation, which can lead to losses of the most volatile compounds.

Analytes are extracted from the adsorbent with a low-boiling solvent, such as

dichloromethane or carbon disulphide. Carbon disulphide is the most common solvent used for solvent desorption. It has good solubilization properties for many analytes, and a very low response on a flame ionization detector. However, it poses a serious risk to human health and the environment. Also, low boiling compounds can evaporate due to the adsorption heat released during desorption. Elbir et al. [18] extracted VOCs trapped in activated carbon by adding 1 ml of CS₂, using an ultrasonication bath and then centrifugation to obtain a clear phase at the top. Martins et al. [17] desorbed BTEX from coconut shell charcoal, by transferring the sorbent bed to vials and adding 1 ml of CH₂Cl₂ and agitating. Recently, pressurized liquid extraction (PLE) has been applied by Campos-Candel et al. [39] to the extraction of BTEX from activated charcoal using acetonitrile as extraction solvent, obtaining recoveries higher than 90% for all the compounds. This technique allowed the use of closed stainless steel vessels which avoid the risk of airborne contamination, thus eliminating the worker exposure to the solvent.

3.4.2 Thermal desorption

Due to the low concentrations of analytes, samples taken from relatively unpolluted environments can not normally be analyzed using solvent desorption without additional sample concentration, and a procedure involving concentration, dilution and re-concentration is unwieldy in practice and prone to errors [40]. Thermal desorption (TD) is a solvent-free desorption method which works excellently with gas chromatographic separation. TD offers the advantage of lower detection limits. This is because the sample can be completely transferred to the chromatographic column, and because it avoids the presence of a solvent peak, which can mask analyte peaks. It also prevents analyte losses by minimizing sample manipulation, and risks of contamination due to solvents. The main disadvantage of TD is the initial cost of the equipment [41]. Another drawback is sample consumption for a single analysis, although modern thermal desorption equipment incorporates design modifications to allow re-collection of split samples in a fresh tube. This technique is commonly used for volatile chemical analysis, being the method of choice to determine VOCs in several studies of urban and industrial air [1, 19, 23, 41], indoor and workplace atmospheres [20, 27, 33] and other atmospheres, such as those influenced by waste emissions [42].

In some cases, analytes can be too strongly adsorbed (this occurs frequently with polar solutes and strong adsorbents such as activated carbon). The analysis of thermally unstable compounds is critical because of the risk of degradation. Furthermore, the adsorbents used in TD must be thermally

stable to avoid artifact formation. The sorbents used in thermal desorption are Tenax TA, Chromosorb 106, and graphitized carbons, such as Cabotrap and carbon molecular sieves. Activated charcoal and silica gel are not suitable for thermal desorption, since their high surface activity can lead to sample degradation at high temperatures. Kornacki et al. [43] observed that graphitized carbons such as Carboxen X, Carbograph 5TD and Carbotrap B, (used to enrich samples of C₃ and C₄ alcohols) produced experimental artifacts, and after thermal desorption, recoveries were low, with the appearance of aldehydes and ketones in the chromatograms. On the other hand, polymeric adsorbents, such as Tenax TA and Chromosorb 106, do not exhibit such oxidative properties. The adsorbents commonly used in the thermal desorption of VOCs have been reviewed [44].

When sampling with sorbent tubes, the sorbent may be thermally desorbed directly into the gas chromatograph. However, this is not a rapid process and it would create a broad initial band in the capillary GC column, drastically reducing resolution. Consequently, a two-stage thermal desorption process with a focusing step is necessary. Analytes are desorbed and recollected on the same kind of cooled secondary sorbent trap. This, in turn, is rapidly heated to inject the analytes into the column in a narrow plug. Oxygen and water are also purged from the sorbent tube before desorption, using dry carrier gas at ambient temperature. Figure 4 shows a diagram of a thermal desorption system. Packed and capillary traps are traps most commonly used as cold-traps. Capillary traps have the same characteristics as

columns, and they are usually constructed with fused silica with a 0.2 to 0.53 ID, and are 40 cm long. Their main advantage is that the flow required to desorb analytes is fully compatible with chromatographic capillary column flows. Packed traps usually need split valves to adapt both flows, but they can take a greater load of analytes. These traps are usually quartz tubes that are filled with a sorbent or a mixture of them, and their common dimensions are 10 cm length and 2 to 3 mm ID.

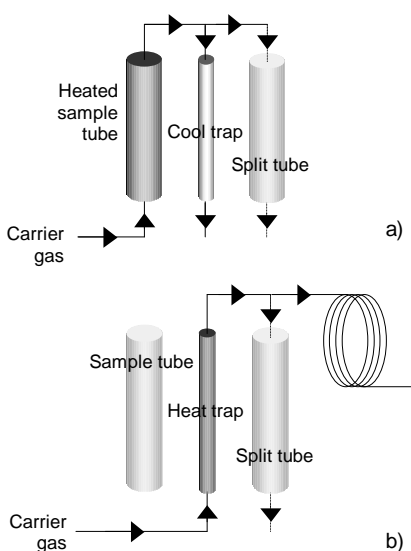


Figure 4. Diagram of thermal desorption system a) in the tube desorption mode, and b) in the trap desorption mode. Optional split flow is drawn as a discontinuous line in both desorption modes.

The low-flow cold-trap, which is a Perkin-Elmer (Waltham, Massachusetts, U.S.A.) modification of packed traps, allows a suitable concentration and subsequent desorption of the compounds at flows more compatible with capillary columns. This

reduces the split ratio, and also the amount of analytes vented, which leads to improved detection limits. Fernández-Villarrenaga et al. [41] compared the desorption of VOCs from two kinds of cold-trap: a standard packed cold-trap, and a low-flow one. In the low-flow trap they observed a high significance of the desorption flow of both tube and trap. The use of the low-flow cold-trap enhanced sensitivity and improved detection limits by more than 50%.

Short-path thermal desorption, patented by Scientific Instrument Services, Inc. (Ringoes, N.J., U.S.A.) is a thermal desorption system which sits directly on top of the GC injection port. Due to the short path of sample flow, these systems eliminate transfer lines, which are easily contaminated by samples, and provide an optimum delivery of samples to the GC injector via the shortest path possible. The liquid N₂ cooled cryofocus trap is mounted in the GC oven, just below the injection port and around a short (5 cm) section of the capillary column. A small outboard power supply/controller unit is mounted alongside the GC [22].

Temperature programmed desorption (TPD) has also been applied. In this case, organic compounds trapped in a solid adsorbent are released into the analytical instrument for detection. This uses a controlled temperature gradient which is slower than that of other trapping techniques. This makes the solid sorbent act as an analytical separation column. The adsorbent can be of any different type of solid adsorbent used to trap organic compounds from air samples. For example, Ketola et al. [45] used TPD with a mixture of Tenax TA and HayeSep D

to the analysis in the same run of both, polar compounds, such as methanol and ethanol, and non-polar compounds, such as benzene and toluene.

Although TD is routinely used in conjunction with gas chromatography (TD-GC), this technique has been combined with selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) (see section 4.3) to quantify volatile compounds (specifically xylene and toluene) quicker than TD-GC and with no need for calibration standards. Due to the robustness of SIFT-MS analysis in the presence of water vapor and other major components of air, it is not necessary to purge the tubes to remove these constituents during the TD cycle, reducing TD cycle time [46].

4. ON-LINE SAMPLING

On-line chemical analysis is becoming increasingly important due to both the growing knowledge of the toxicity of VOCs and the continuous increase in the regulations of environmental legislation driven by increasing public awareness of environmental problems. On-line analysis is useful to study variations in the levels of atmospheric pollutants, and for real-time detection of occasional high levels. It provides rapid results that can be beneficial for a speedy and appropriate response to a problem when one is detected. Therefore, it is the most widely used analytical technique in fixed and remote air quality control stations.

There is a critical need for instrumentation that can be used to carry out automated and on-line/on-site rapid analysis and provide

accurate information on a continuous basis. In general, spectroscopic techniques are ideal for on-line process monitoring because of their short analysis times. Currently, Fourier-transform infrared spectrometry, X-ray fluorescence spectrometry, and mass spectrometry are used for continuous and on-line monitoring [45]. Furthermore, the band overlap requires a separation step, and for this purpose, gas chromatography is an excellent technique for on-site environmental monitoring. Portable gas chromatographs have also been developed as a simpler and less expensive alternative to laboratory models.

Interference from moisture which commonly exists in air samples, the presence of interferences in complex matrixes, and the low levels of VOCs in environmental air requires a preconcentration step where analytes are first separated from the environmental matrix. In a continuous on-line application the separation also has to be carried out continuously. In the following paragraphs, the most common techniques for on-line extraction and preconcentration of VOCs in air samples are described.

4.1 On-line sorbent trap

A sorbent trap is typically used off-line, as a second preconcentration step is necessary to refocus the analytes on the analytical column. This is frequently done by cryogenic trapping (see section 4.1). There has been much effort to develop an on-line sorbent trap system that allows near-real-time measurements in ambient air and gaseous samples. On-line sorbent preconcentration has the advantage of reducing errors resulting from reactions which degrade the sam-

ples during the storage of adsorbent tubes.

Cryogenic traps have been used to concentrate trace organic compounds in air analyses. Qin et al. [47] used a Perkin Elmer system to monitor VOCs at unattended stations. The Perkin Elmer system couples a GC with an adapted standard thermal desorption (TD) unit. Ambient air is pumped into the TD via a Nafion Dryer at a controlled flow rate over a predetermined period of time and the analytes are retained in a trap cooled by a Peltier device. The trapped

hydrocarbons are desorbed and injected into GC. Typically, a dual chromatographic system is used, where the sample enters the first column, which separates the hydrocarbons in order of their boiling points from C₂ to C₁₀. The first eluting period of the C₂-C₅ species is cut by a Dean's switch to a plot column, where they are separated and detected by a FID. The C₆-C₁₀ compounds eluted from the first column are detected by another FID. Figure 5 shows a diagram of the Perkin Elmer on-line sorbent trap system [47].

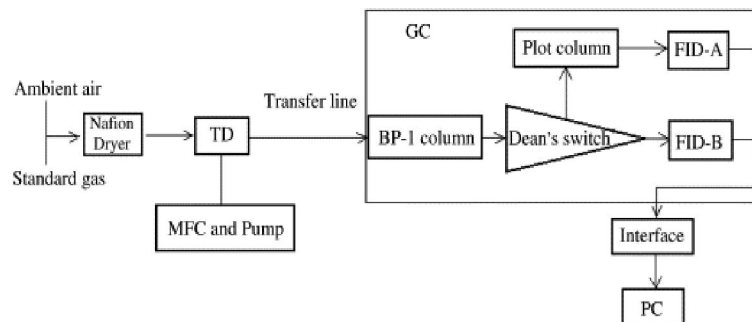


Figure 5. Diagram of a Perkin-Elmer ozone precursor system (TD: thermal desorption unit, MFC: mass flow controller, GC: gas chromatograph, FID: flame ionization detector). Reprinted with permission from [46].

Cryotrapping is not suitable for samples with high humidity, because frozen moisture can appear in the cryotrap. The use of microtrap for continuous on-line monitoring, as an alternative to cryotrapping, has been reported [48]. A microtrap is a short length of narrow-bore tubing which is packed with an adsorbent. It can be used to concentrate the analytes by passing the sample stream through it. Then the analytes can be thermally desorbed by electrical heating. Because the microtrap has a low heat

capacity, rapid heating is possible to desorb the organics as a narrow injection band.

Breakthrough of volatile compounds and quantitative desorption of large molecules are the major issues related to the microtrap. Microtraps are prone to low breakthrough volume as they contain a small quantity of adsorbent. A larger diameter trap with more adsorbent reduces breakthrough, but generates broad injection bands that reduce chromatographic resolution.

Sánchez et al. [49] evaluated an on-line multibed sorption trap, where a capillary-dimension on-line sorption trap is used, packed with four different carbon-based adsorption materials that are graded from weakest to strongest in the direction of the sample gas flow during sample preconcentration. The flow direction is then reversed for sample injection, in order to prevent the higher-boiling-point compounds in the sample from reaching the strongest adsorbing material during thermal desorption, from which they would be difficult to desorb as a sufficiently narrow vapor plug. This was applied to determine a mixture of 42 volatile compounds with a volatility ranging from C₅ to C₁₂.

On-line BTEX analyzers are special automatic portable gas chromatographs designed to measure select organic compounds in situ. Air is pumped through a cold trap filled with a sorbent to trap BTEXs. The trap is then heated and the VOCs are transferred by carrier gas to the gas chromatograph with a flame ionization detector (FID) or photoionization detector (PID), for analysis [7]. One advantage of the BTEX analyzer is the high time resolution, typically obtaining time series from 15 to 30 minutes, so data can be compared and interpreted in real-time. Moreover, it is possible to establish on-line data transmission as well as check the status of the instrument. The disadvantages are its high cost and the need for a monitoring hut with air conditioning, because a constant working temperature and carrier gas supply are required. Different commercial BTEX

analyzers are commercially available, such as the Syntech Spectras GC955 series 600 BTEX Analyzer, by Synspec B.V. (Groningen, The Netherlands), which focuses BTEX in a pre-column filled with Tenax TA, and is equipped with a PID, the Model 8900GC TEX Analyzer by Baseline – Mocon, Inc. (Lyons, Colorado, U.S.A.), equipped with a PID, and the GC 5000 BTX-2 by AMA Instruments (Ulm, Germany), with a pre-column filled with a combination of graphitized carbons, and with a FID.

4.2 Membrane extraction

Membranes are used for a number of diverse applications such as microporous filtration, reverse osmosis, dialysis, and gas separation. Typically, analytes are transferred from a donor to an acceptor phase through a single or multi-membrane, where distinction can be made between non-porous and porous (solvent impregnated) membranes. When determining VOCs in air samples, membrane extraction is particularly attractive for continuous monitoring applications due to its improved selectivity and the enrichment power of the membranes, minimized solvent use, and the automation potential (since the membrane allows continuous, on-line extraction and stripping of trace VOCs from the environmental matrix). The sample can continuously flow through or over the membrane, and the analytes can selectively permeate through the membrane while the bulk matrix of air and other interferences are eliminated; near quantitative removal of VOCs from the feed stream is possible [15].

4.2.1 Membrane introduction mass spectrometry (MIMS)

In membrane introduction mass spectrometry (MIMS), one side of a thin membrane (typically polydimethylsiloxane (PDMS)) is directly exposed to the vacuum of the ion source of the mass spectrometer. Exposing the other side of the membrane to the sample allows organic compounds to permeate the membrane wall. This is followed by diffusion in the gas phase to the ion source. Because the flow of the analyte matrix through the membrane is proportionally smaller than the flow of the desired organic analytes, analyte enrichment is obtained. This provides very sensitive levels of detection, as low as ng m^{-3} . Figure 6 shows a schematic diagram of a membrane introduction mass spectrometer. The principles and recent developments of MIMS have been reviewed by Ketola et al. [50].

Membrane inlets do not offer direct sampling capabilities because of the enrichment step they provide. However, there are important advantages offered by MIMS such as the speed of the method, the lack of a need for sample pre-treatment, the low cost per sample, and the possibility to use it for long-term continuous monitoring. Different methods have been developed for MIMS air analysis. For example, Ketola et al. [45] designed a new temperature-programmed desorption (TPD) device (see section 3.4) to be used with MIMS. The thin silicone membrane was kept at a high temperature, allowing most organic compounds to diffuse rapidly through the membrane. It was possible to measure low-molecular weight compounds at sub-nanogram levels, with a

total analysis time of 3-4 min. The development of low power consumption fieldable instruments also enhances the on-site capabilities of MIMS. For example, Hou et al. [51] developed a membrane inlet interface coupled to single-photon ionization (SPI) miniature time-of-flight mass spectrometer (TOFMS) for online rapid measurement of VOCs in the air.

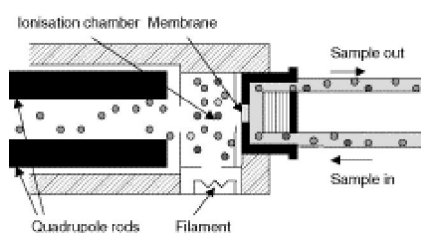


Figure 6. Schematic diagram of a membrane introduction mass spectrometer, reprinted with permission from [49].

4.2.2 Membrane extraction with a sorbent interface (MESI)

Membrane extraction with a sorbent interface (MESI) was developed and later improved by Pawliszyn et al. [52]. This combines a hollow fiber membrane module, a cryofocusing and thermal desorption sorbent interface, and capillary gas chromatograph. The membrane is in direct contact with the sample. Analytes of interest diffuse across the membrane and are collected in the cryogenic trap. A heat pulse desorbs analytes to the GC column using a narrow concentration pulse. This technique, using a sorbent microtrap of Tenax and Carboxen, was later combined with a portable micro GC system [53] for on-site monitoring. A PDMS nonporous membrane

was selected, providing rapid transport of analytes due to the high rate of diffusion, and preventing water and other polar matrices from entering the system. The sorbent trap replaced the GC injector, and the design of the trap was modified to enhance the preconcentration of the analytes. The system allowed semi-continuous monitoring of samples, and increased the sensitivity of the micro-GC system by a factor of more than 100 by the

addition of the MESI system. In order to eliminate the inconvenience of concentrating water on the sorbent trap, a water trap was placed in the system between the membrane module and the sorbent interface. This system was also used to monitor acetone, benzene, toluene and ethylbenzene in laboratory air. A diagram of the MESI procedure extraction and of the major components of a MESI device can be seen in Figure 7.

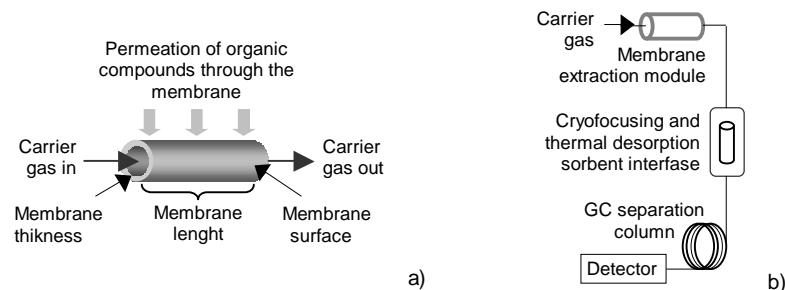


Figure 7. Diagram of a) the membrane extraction sorbent interface (MESI) device, the extraction process and b) the major components of the MESI system.

4.3 Selected ion flow tube mass spectrometry

Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) is a new technique which is increasingly being used for real-time volatile chemical analysis. It is being used in on-line monitoring of environmental air [54]. SIFT-MS quantifies trace volatile compounds by reacting them with precursor ions (H_3O^+ , O_2^+ or NO^+) within a fast-flowing stream of helium gas. The precursor ions, generated using a microwave source and selected using a mass filter, are injected into the carrier gas where they thermalize to the carrier gas temperature and react with the trace gases introduced via a capillary at a known flow rate. The reaction produces

characteristic product ions which are then analyzed using a differentially pumped quadrupole mass spectrometer/ion counting system [54]. Figure 8 shows a diagram of the selected ion flow tube apparatus. If the reaction rate kinetic constant is known for the reaction between the trace compound of interest and the precursor ion, absolute quantification for the volatile compounds can be achieved in real time without the use of calibration standards [55]. The latest SIFT-MS instruments are capable of real-time quantification of trace gas levels in humid air with a sensitivity of $\mu\text{g m}^{-3}$. Although SIFT-MS is lacking the chemical resolution of GC, it is a much faster analytical technique capable of significantly increasing the rate of sample throughput [46].

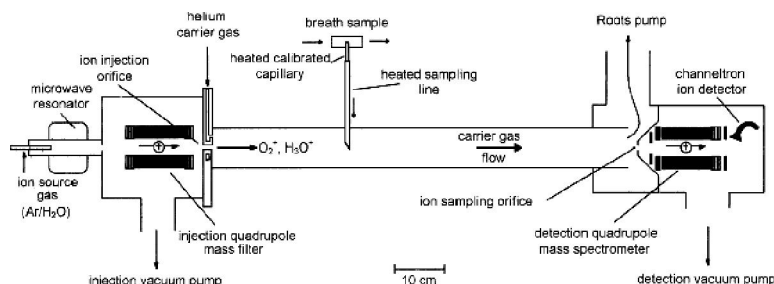


Figure 8. A schematic of the selected ion flow tube apparatus, SIFT, reprinted with permission from [53].

CONCLUSIONS

Whole air collection with an enrichment step and both active and passive sorbent trapping are well established techniques for collecting and preconcentrating air samples, which have been proposed by official organizations as standard methods for VOC monitoring.

For sorbent trapping, a great variety of sorbents are commercially available, although new sorbents have recently been applied to gas-phase sampling, showing significant advantages over the most commonly used sorbents in some cases.

As for desorption techniques, thermal desorption presents a useful and simple way to release adsorbed compounds. It is perfectly compatible with gas chromatography. In recent years some modifications have been made, such as a low-flow cold trap, short-path thermal desorption and temperature programmed desorption, which improve some capabilities of the analytical method.

Due to the growing interest in individual VOC monitoring, and to the need for providing real-time data, great improvements on on-line methods have been reported in recent years. On-line sorbent trapping and membrane extraction coupled with gas chromatography can offer semi-continuous monitoring of VOCs. Moreover, selected ion flow tube mass spectrometry provides real-time data with no need for calibration standards, although this technique lacks the chemical resolution of GC.

Acknowledgements

M.R. Ras would like to thank the Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca of the Generalitat de Catalunya for M.R. Ras' predoctoral grant (2005FI 00018).

References

- [1] M.R. Ras-Mallorquí, R.M. Marcé-Recasens and F. Borrull-Ballarín, *Talanta*, 72 (2007) 941.

- [2] D.K.W. Wang and C.C. Austin, *Anal. Bioanal. Chem.*, 386 (2006) 1089.
- [3] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Compendium Method TO-14A: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography*, EPA/625/R-96/010b.
- [4] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. *Compendium Method TO-15: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography*, EPA/625/R-96/010b.
- [5] C. Hung-Lung, T. Jiun-Horng, C. Shih-Yu, L. Kuo-Hsiung and M. Sen-Yi, *Atmos. Environ.*, 41 (2007) 1848.
- [6] H. Guo, K.L. So, I.J. Simpson, B. Barletta, S. Meinardi and D.R. Blake, *Atmos. Environ.*, 41 (2007) 1456.
- [7] A. Kumar and I. Viden, *Environ. Monit. Assess.*, 131 (2007) 301.
- [8] S. Cariou and J.M. Guillot, *Anal. Bioanal. Chem.*, 384 (2006) 468.
- [9] D.K.W. Wang and C.C. Austin, *Anal. Bioanal. Chem.*, 386 (2006) 1099.
- [10] C. Chang, S. Lo, J. Lo and J. Wang, *Atmos. Environ.*, 37 (2003) 4747.
- [11] B. Tolnai, J. Hlavay, D. Möller, H. Prümke, H. Becker and M. Dostler, *Microchem. J.*, 67 (2000) 163.
- [12] M.R. Ras, R.M. Marce and F. Borrull, *Talanta*, DOI 10.1016/j.talanta.2008.07.027
- [13] G. Mangani, A. Berloni and M. Maione, *J. Chromatogr. A*, 988 (2003) 167.
- [14] F. Palluau, P. Mirabel and M. Millet, *Environ. Chem. Lett.*, 5 (2007) 51.
- [15] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte and H. Van Langenhove, *J. Chromatogr. A*, 1153 (2007) 130.
- [16] P.S. Rao, M.F. Ansari, A.G. Gavane, V.I. Pandit, P. Nema and S. Devotta, *Environ. Monit. Assess.*, 128 (2007) 323.
- [17] E.M. Martins, G. Arbillá, G.F. Bauerfeldt and M. de Paula, *Chemosphere*, 67 (2007) 2096.
- [18] T. Elbir, B. Cetin, E. Cetin, A. Bayram and M. Odabasi, *Environ. Monit. Assess.*, 133 (2007) 149.
- [19] O. Baroja, E. Rodríguez, Z. Gomez de Balugera, A. Goicolea, N. Unceta, C. Sampedro, A. Alonso and R.J. Barrio, *J. Environ. Sci. Heal.*, A40 (2005) 343.
- [20] A. Srivastava and S. Devotta, *Environ. Monit. Assess.*, 133 (2007) 127.
- [21] C. Gariazzo, A. Pelliccioni, P. Di Filippo, F. Sallusti and A. Cecinato, *Water Air Soil Poll.*, 167 (2005) 17.
- [22] Ö.O. Kuntasal, D. Karman, D. Wang, S.G. Tuncel and G. Tuncel, *J. Chromatogr. A*, 1099 (2005) 43.
- [23] A. Ribes, G. Carrera, E. Gallego, X. Roca, M.J. Berenguer and X. Guardino, *J. Chromatogr. A*, 1140 (2007) 44.
- [24] K. Dettmer and W. Engewald, *Chromatographia*, 57 (2003) S339.
- [25] M. Partyka, B. Zabiegala, J. Namiesnik and A. Przyjazny, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 37 (2007) 51.
- [26] B. Strandberg, A. Sunesson, K. Olsson, J. Levin, G. Ljungqvist, M. Sundgren, G. Sällsten and L. Barregard, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 4101.
- [27] S. Batterman, C. Jia and G. Hatzivasilis, *Environ. Res.*, 104 (2007) 224.

- [28] L.A. Smith, T.H. Stock, K.C. Chung, S. Mukerjee, X.J.L. Liao, C. Stallings and M. Afshar, *Environ. Monit. Assess.*, 128 (2007) 369.
- [29] A. Pennequin-Cardinal, H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner and J.C. Galloo, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 2535.
- [30] P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. de Gennaro and M. de Rienzo, *Atmos. Environ.*, 39 (2005) 1347.
- [31] M. Ulman and Z. Chilmonczyk, *Chem. Anal. Warsaw*, 52 (2007) 173.
- [32] J. Pollmann, D. Helming, J. Hueber, D. Tanner and P.P. Tans, *J. Chromatogr. A*, 1134 (2006) 1.
- [33] J. Volden, Y. Thomassen, T. Greibrokk, S. Thorud and P. Molander, *Anal. Chim. Acta*, 530 (2005) 263.
- [34] P. Fastyn, W. Kornacki, T. Gierczak, J. Gawlowski and J. Niedzielski, *J. Chromatogr. A*, 1078 (2005) 7.
- [35] T. Wu, G. Wu, H. K and J. W, *J. Chromatogr. A*, 1105 (2005) 168.
- [36] P. López, R. Battle, C. Nerín, J. Cacho and V. Ferreira, *J. Chromatogr. A*, 1139 (2007) 36.
- [37] Q. Li, D. Yuan and Q. Lin, *J. Chromatogr. A*, 1026 (2004) 283.
- [38] C.M. Hussain, C. Saridara and S. Mitra, *J. Chromatogr. A*, 1185 (2008) 161.
- [39] A. Campos-Candel, M. Llobat-Estellés and A.R. Mauri-Aucejo, *Anal. Bioanal. Chem.*, 387 (2008) 1517.
- [40] M. Harper, *J. Chromatogr. A*, 885 (2000) 129.
- [41] V. Fernández, P. López, S. Muniategui, D. Prada, E. Fernández and X. Tomàs, *Anal. Lett.*, 37 (2004) 3313.
- [42] M.R. Ras, F. Borrull and R.M. Marcé, *Talanta*, 74 (2008) 562.
- [43] W. Kornacki, P. Fastyn, J. Gawlowski, T. Gierczak and J. Niedzielski, *Analyst*, 130 (2005) 632.
- [44] K. Dettmer and W. Engewald, *Anal. Bioanal. Chem.*, 373 (2002) 490.
- [45] R.A. Ketola, J.T. Kiuru, V. Tarkiainen, J.T. Kokkonen, K. Räsänen and T. Kotiaho, *Anal. Chim. Acta*, 562 (2006) 245.
- [46] B.M. Ross and N. Vermeulen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 21 (2007) 3608.
- [47] Y. Qin, T. Walk, R. Gary, X. Yao and S. Elles, *Atmos. Environ.*, 41 (2007) 6018.
- [48] C. Thammakhet, P. Thavarungkul, R. Brukh, S. Mitra and P. Kanatharana, *J. Chromatogr. A*, 1072 (2005) 243.
- [49] J.M. Sánchez and R.D. Sacks, *J. Sep. Sci.*, 28 (2005) 22.
- [50] R.A. Ketola, T. Kotiaho, M.E. Cisper and T.M. Allen, *J. Mass Spectrom.*, 37 (2002) 457.
- [51] K. Hou, J. Wang and L. Haiyang, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 21 (2007) 3554.
- [52] A. Segal, T. Górecki, P. Mussche, J. Lips and J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 873 (2000) 13.
- [53] X. Liu and J. Pawliszyn, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 85 (2005) 1189.
- [54] D. Smith and P. Španel, *Mass Spectrom. Rev.*, 24 (2005) 661.
- [55] P. Španel, K. Dryahina and D. Smith, *Int. J. Mass Spectrom.*, 249/250 (2006) 230.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGLI
DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN ATMOSFERES
URBANES I INDUSTRIALS DEL CAMP DE TARRAGONA
Maria Rosa Ras Mallorquí
ISBN:978-84-692-0591-4/DL-T-243-2009

Els treballs que han sorgit de la present Tesi Doctoral, inclosos al capítol II i a l'Annex I, que s'han publicats o estan pendents de publicació o acceptació en revistes científiques, són els següents:

- M.R. Ras-Mallorquí, R.M. Marcé-Recasens and F. Borrull-Ballarín. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography – mass spectrometry, *Talanta*, 72 (2007) 941-950 (apartat II.1.1).
- M.R. Ras, R.M. Marcé and F. Borrull. Volatile organic compounds in air at urban and industrial areas in the Tarragona region by thermal desorption and gas chromatography – mass spectrometry, *Environ. Monit. Assess.* (2008) (to be accepted) (apartat II.1.2).
- M.R. Ras, R.M. Marcé and F. Borrull. Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around petrochemical industry from Tarragona region, *Sci. Total Environ.* (2008) (to be accepted) (apartat II.1.3).
- M.R. Ras, F. Borrull and R.M. Marcé. Determination of volatile organic sulfur compounds in the air at sewage management areas by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry, *Talanta*, 74 (2008) 562-569 (apartat II.2.1).
- M.R. Ras, R.M. Marcé and F. Borrull. Solid–phase microextraction – gas chromatography to determine volatile organic sulfur compounds in the air at sewage treatment plants, *Talanta* (2008) (D.O.I. 10.1016/j.talanta.2008.07.027) (apartat II.2.2).

- M.R. Ras, R.M. Marcé, A. Cuadras, M. Mari, M. Nadal and F. Borrull. Atmospheric levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases from Tarragona region, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (2008) (to be published) (apartat II.3.1).
- M.R. Ras, F. Borrull and R.M. Marcé. Pressurized liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from gas and particulate phases of atmospheric samples, *J. Sep. Sci.* (2008) (to be accepted) (apartat II.3.2).
- M.R. Ras, F. Borrull and R.M. Marcé. Sampling and preconcentration techniques to the determination of volatile organic compounds in air samples, *Trends Anal. Chem.* (2008) (to be published) (annex I).