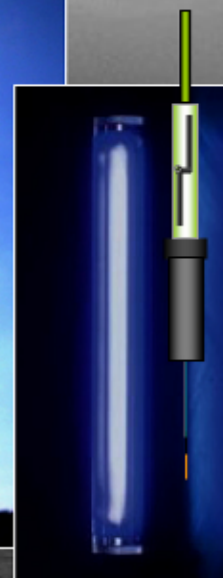


ESTUDIO DE LA FOTODEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS MEDIANTE MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA, CROMATOGRAFÍA DE GASES Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS



LUCÍA SÁNCHEZ PRADO
TESIS DOCTORAL



UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
Facultad de Química
Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología
Instituto de Investigación y Análisis Alimentario



**ESTUDIO DE LA FOTODEGRADACIÓN DE COMPUESTOS
ORGÁNICOS MEDIANTE MICROEXTRACCIÓN EN FASE
SÓLIDA, CROMATOGRFÍA DE GASES Y
ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

Lucía Sánchez Prado

Memoria para optar al grado de Doctora en Química
Santiago de Compostela, 2007

Dña. Pilar Bermejo Barrera, Catedrática de Universidad y Directora del Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología de la Universidad de Santiago de Compostela,

Informa:

Que **Dña. Lucía Sánchez Prado** presenta el trabajo "**Estudio de la fotodegradación de compuestos orgánicos mediante microextracción en fase sólida, cromatografía de gases y espectrometría de masas**" que ha realizado en este departamento bajo la dirección de **Dña. Marta Lores Aguí**n y **Dña. María Llomp**art Vizoso, Profesoras Titulares de Universidad, para optar al grado de Doctora en Química.

Y para que así conste, firmo el presente informe en Santiago de Compostela, a día 22 de Enero de 2007.

Dña. Pilar Bermejo Barrera

Dña. Marta Lores Aguín y **Dña. María Llompart Vizoso**, Profesoras Titulares de Universidad del Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología de la Universidad de Santiago de Compostela,

Autorizan:

A la Licenciada **Dña. Lucía Sánchez Prado** a la presentación del trabajo titulado **“Estudio de la fotodegradación de compuestos orgánicos mediante microextracción en fase sólida, cromatografía de gases y espectrometría de masas”** que ha realizado bajo nuestra dirección, para optar al grado de Doctora en Química.

Y para que así conste, firmamos la presente autorización en Santiago de Compostela, a día 22 de Enero de 2007.

Dña. Marta Lores Aguín

Dña. María Llompart Vizoso

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no sería posible sin la financiación de los proyectos PGIDT01PXI23701PN, PGIDIT03PXIC23701PN y PGIDIT04PXIC23701PN de la Xunta de Galicia (Consellería de Medio Ambiente); y BQU2002-01944, BQU2003-02090, REN2000-09841HID y REN2002-04113-C03-02 del Ministerio de Ciencia y Tecnología (actual Ministerio de Educación y Ciencia). Y, por supuesto, agradezco las becas concedidas por la Xunta de Galicia y por el Ministerio de Educación y Ciencia.

Al Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología y a Rafael Cela por acogerme y permitirme llevar a cabo mi trabajo en su grupo.

En todos estos años, he aprendido muchas cosas y no sólo en el plano científico sino también, y sobre todo, a nivel personal. Mirando atrás, siento que he disfrutado muchísimo al realizar este trabajo, y principalmente se lo debo a todas las personas que me han acompañado en esta etapa de mi vida. Es difícil tratar de incluir en un par de hojas a toda la gente a la que le debo mi agradecimiento y mi cariño por uno u otro motivo (no puedo nombraros a todos, pero sabéis quienes sois) y más difícil es expresarlo con palabras, pero lo intentaré.

Sin duda, esta tesis no sería posible sin la ayuda, comprensión, alegría y energía de mis jefas Marta Lores y María Llompart.

Una mención especial para Marta Lores, durante todos estos años has sido mi guía, mi ejemplo a seguir; me has dado energía e ilusión por el trabajo y, lo más importante, confianza. Siempre me has ayudado y apoyado y sé que sin ti esto no sería posible, gracias de corazón.

A Josep M. Bayona y a toda la gente del IIQAB (Joan, Eric, Anna, Víctor, Alex) del CSIC de Barcelona, por haberme acogido y ayudado durante mi estancia en Barcelona.

A E. Psillakis por haberme aceptado en su grupo de investigación durante mi estancia en la Technical University of Crete. Thank you very much, Elia.

A mis padres y a mi hermana, que siempre habéis estado ahí, apoyándome, animándome y, en definitiva, haciéndome feliz. Sé que estáis orgullosos de mí, yo no podría estar más orgullosa de vosotros, os quiero. Y a Kuma, la peque de la familia, por todos los paseos.

A Ruth y a Pablo, por todos y cada uno de los momentos vividos, que han sido muchos y muy buenos. Os llevaré siempre a los dos en mi corazón; sin duda, sois los mejores amigos que alguien puede tener. Gracias por todo el cariño y el apoyo que me habéis dado, todos para uno...

A toda la gente del IIAA, no puedo nombraros a todos, desde los que ya se han marchado hasta los que acaban de llegar, porque habéis hecho que disfrutase mi "vida" en el IIAA; por la ayuda prestada con el masas y con todas mis dudas científicas (especialmente, gracias Merchy, Tito y Pablo), por la hora del café, por las fiestas y por todos y cada uno de los momentos de evasión, gracias, sois los principales responsables de que me haya divertido durante estos años.

A Sote, por todas las conversaciones, por todos los momentos en los que te has esforzado para que no dejase de reír ni un segundo, siempre tendrás un terrenito en mi corazón. "Build a fire thousand miles away to light my long way home...silence is a heavy stone...Stand and fight, live by your heart...Stand and fight, say what you feel, born with a heart of steel".

A Nolo, porque siempre has estado cuando te he necesitado, incluso en la distancia, y por todos los buenos momentos que hemos pasado juntos, tu "dama del metal" nunca olvidará lo que has hecho por ella.

*Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto,
y pensar lo que nadie más ha pensado.*

*Por muy larga que sea la tormenta,
el sol siempre vuelve a brillar entre las nubes.*

A mis padres y a mi hermana

ÍNDICE

I. PRÓLOGO: JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	1
<hr/>	
II. INTRODUCCIÓN	5
<hr/>	
1. Fotodegradación.	7
<hr/>	
1.1. Contaminación del medioambiente.	7
1.2. Mecanismos de degradación.	8
1.3. Aplicaciones técnicas.	9
1.4. Estudios de fotodegradación.	10
1.5. Cinéticas de los procesos de fotodegradación.	13
1.6. Técnicas y procedimientos para estudiar el comportamiento fotoquímico de contaminantes orgánicos.	14
BIBLIOGRAFÍA.	18
<hr/>	
2. Microextracción en fase sólida (SPME).	20
<hr/>	
2.1. Tipos de recubrimientos poliméricos.	22
2.2. Tipos de muestreo.	22
2.3. Optimización de los parámetros experimentales.	23
2.4. Ventajas de la SPME.	23
2.5. Aplicaciones de la SPME.	23
2.6. Foto-SPME.	24
BIBLIOGRAFÍA.	26
<hr/>	
3. DDT.	29
<hr/>	
3.1. Definición, estructura y características.	29
3.2. Distribución en el medioambiente.	30
3.3. Toxicidad.	31
3.4. Degradación en el medioambiente.	32
BIBLIOGRAFÍA.	35
<hr/>	
4. Otros pesticidas.	39
<hr/>	
4.1. Introducción.	39
4.2. Atracina.	40
4.3. Alacloro.	43
4.4. Pesticidas ciclodieno clorados: aldrina, dieldrina y endrina.	46
BIBLIOGRAFÍA.	50
<hr/>	

5. Retardantes de llama: éteres difenilo polibromados (PBDEs).	56
5.1. Definición, usos y características.	56
5.2. Toxicidad y legislación.	58
5.3. Distribución y degradación en el medioambiente.	59
BIBLIOGRAFÍA.	65
6. Fragancias sintéticas.	71
6.1. Definición, estructura y características.	71
6.2. Nitromusks.	73
6.3. Musks policíclicas.	76
BIBLIOGRAFÍA.	79
7. Triclosán.	84
BIBLIOGRAFÍA	89
III. PARTE EXPERIMENTAL	93
1. Instrumental y material.	95
2. Preparación de patrones.	96
2.1. DDT.	96
2.2. Otros pesticidas.	97
2.3. PBDEs.	98
2.4. Fragancias sintéticas.	99
2.4.1. Nitromusks.	99
2.4.2. Musks policíclicas.	99
2.5. Triclosán.	100
3. SPME.	101
3.1. Fibras empleadas.	101
3.2. Condiciones de extracción.	102
4. Fotodegradación.	103
4.1. Foto-SPME.	103
4.2. Fotodegradación acuosa.	107
4.3. Tests de oscuridad y térmico.	109

5. Análisis cromatográfico y detección.	110
5.1. Cromatógrafo de gases-detector de captura electrónica (GC-ECD).	110
5.2. Cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (GC-MS).	111
5.2.1. Equipos empleados.	111
5.2.2. Parámetros cromatográficos.	112
5.2.3. Parámetros de los espectrómetros de masas.	112
6. Limpieza del material y gestión de residuos.	114
BIBLIOGRAFÍA.	115
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	117
1. Fotodegradación del DDT.	119
1.1. Pruebas previas: ensayo de irradiación sobre distintas fibras y confirmación de la fotodegradación.	121
1.2. Cinética de fotodegradación del <i>p,p'</i>-DDT: foto-SPME y fotodegradación acuosa.	124
1.3. Fotoproductos del <i>p,p'</i>-DDT.	127
1.3.1. Foto-SPME.	127
1.3.2. Fotodegradación acuosa.	134
1.3.3. Cinéticas de los fotoproductos e impurezas del <i>p,p'</i> -DDT.	137
1.4. Influencia de la potencia de irradiación en la degradación fotoquímica del <i>p,p'</i>-DDT.	140
1.4.1. Cinética de fotodegradación (8 W).	141
1.4.2. Fotoproductos (8 W).	142
1.4.3. Cinéticas de los fotoproductos e impurezas del <i>p,p'</i> -DDT (8 W).	144
1.5. Fotodegradación del <i>o,p'</i>-DDT.	147
1.5.1. Cinética de fotodegradación del <i>o,p'</i> -DDT: Foto-SPME y fotodegradación acuosa.	147
1.5.2. Fotoproductos e impurezas del <i>o,p'</i> -DDT: Foto-SPME Y fotodegradación acuosa.	149
1.6. Fotodegradación del <i>p,p'</i>-DDE y del <i>p,p'</i>-DDD.	154
1.7. Rutas de fotodegradación del <i>p,p'</i>-DDT.	159
1.8. Conclusiones.	161
BIBLIOGRAFÍA.	163

2. Fotodegradación de otros pesticidas.	165
<hr/>	
2.1. Introducción.	167
2.2. Pruebas previas.	168
2.3. Cinéticas de fotodegradación: Foto-SPME vs fotodegradación acuosa.	170
2.4. Fotoproductos.	173
2.4.1. Fotoproductos de la atracina.	174
2.4.2. Fotoproductos del alacloro.	175
2.4.3. Fotoproductos de los pesticidas ciclodieno clorados: aldrina, dieldrina y endrina.	176
2.4.4. Cinéticas de fotodegradación de los fotoproductos.	180
2.5. Conclusiones.	182
ESPECTROS DE MASAS.	183
BIBLIOGRAFÍA.	193
<hr/>	
3. Fotodegradación de retardantes de llama: PBDEs.	195
<hr/>	
3.1. Introducción.	197
3.2. Pruebas previas.	198
3.3. Foto-SPME y fotodegradación acuosa de la mezcla técnica PentaBDE.	199
3.3.1. Cinéticas de fotodegradación.	199
3.3.2. Fotoproductos de la mezcla técnica PentaBDE.	204
3.3.3. Conclusiones: Mezcla técnica PentaBDE.	208
3.4. Foto-SPME y fotodegradación acuosa de los cinco PBDEs: Estudios individuales con radiación UV.	208
3.4.1. Cinéticas de fotodegradación de los PBDEs.	208
3.4.2. Fotoproductos.	211
3.4.3. Rutas de fotodegradación.	216
3.4.3.1. Rutas de fotodebromación del BDE 47.	216
3.4.3.2. Rutas de fotodebromación del BDE 100.	218
3.4.3.3. Rutas de fotodebromación del BDE 99.	221
3.4.3.4. Rutas de fotodebromación del BDE 154.	223
3.4.3.5. Rutas de fotodebromación del BDE 153.	226
3.5. Foto-SPME y fotodegradación acuosa de los cinco PBDEs: Estudios individuales con radiación solar simulada.	229
3.5.1. Cinéticas de fotodegradación.	229
3.5.2. Fotoproductos.	231
3.5.2.1. Fotoproductos de debromación.	231
3.5.2.2. Formación de PBDFs.	233

3.6. Foto-SPME y fotodegradación acuosa con luz solar natural del BDE	
47.	234
3.7. Conclusiones.	235
BIBLIOGRAFÍA.	236
<hr/>	
4. Fotodegradación de fragancias sintéticas.	239
<hr/>	
4.1. Nitromusks.	241
4.1.1. Pruebas previas.	241
4.1.2. Cinéticas de fotodegradación: Foto-SPME vs Fotodegradación acuosa.	242
4.1.3. Identificación de fotoproductos.	245
4.1.4. Cinéticas de fotoformación-fotodegradación de los fotoproductos.	249
4.2. Musks policíclicas.	250
4.2.1. Pruebas previas.	250
4.2.2. Cinéticas de fotodegradación: Foto-SPME vs Fotodegradación acuosa.	251
4.2.3. Identificación de fotoproductos.	252
4.3. Conclusiones.	255
ESPECTROS DE MASAS.	256
BIBLIOGRAFÍA.	266
<hr/>	
5. Fotodegradación del triclosán.	267
<hr/>	
5.1. Pruebas previas.	269
5.2. Cinéticas de fotodegradación: Foto-SPME.	270
5.3. Identificación de fotoproductos y mecanismos de fotodegradación.	271
5.4. Cinéticas de fotoformación-fotodegradación de los fotoproductos del triclosán.	276
5.5. Efecto del pH.	278
5.6. Fotodegradación del triclosán en agua residual: Radiación UV y solar.	279
5.6.1. Fotodegradación del triclosán en muestras de agua residual.	279
5.6.2. Fotoproductos detectados.	281
5.6.3. Efecto del pH.	282
5.7. Conclusiones.	283
BIBLIOGRAFÍA.	285
<hr/>	
V. CONCLUSIONES	287
<hr/>	
ANEXO I: Abreviaturas y acrónimos	291
<hr/>	

-
- On-fiber photodegradation after solid-phase microextraction of *p,p'*-DDT and two of its major photoproducts, *p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD.
Journal of Chromatography A, 985 (2003) 175-183.

 - Application of solid-phase microextraction to the study of the photochemical behaviour of five priority pesticides: "on-fiber" and aqueous photodegradation.
Journal of Chromatography A, 1047 (2004) 271-279.

 - Photochemical studies of a polybrominated diphenyl ethers (PBDES) technical mixture by solid phase microextraction (SPME).
Chemosphere, 60 (2005) 922-928.
 - Investigation of photodegradation products generated after UV-irradiation of five polybrominated diphenyl ethers using photo solid-phase microextraction.
Journal of Chromatography A, 1071 (2005) 85-92.

 - Natural sunlight and sun simulator photolysis studies of tetra- to hexa-brominated diphenyl ethers in water using solid-phase microextraction.
Journal of Chromatography A, 1124 (2006) 157-166.

 - Further solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry applications: "on-fibre" and aqueous photodegradation of nitro musks.
Journal of Chromatography A, 1048 (2004) 73-80.
 - Study of the photoinduced degradation of polycyclic musk compounds by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry.
Rapid Communications in Mass Spectrometry, 18 (2004) 1186-1192.

 - Confirmation of the formation of dichlorodibenzo-*p*-dioxin in the photodegradation of triclosan by photo-SPME.
Analytical and Bioanalytical Chemistry, 381 (2005) 1294-1298.
 - Further research on the photo-SPME of triclosan.
Analytical and Bioanalytical Chemistry, 384 (2006) 1548-1557.
 - Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction.
Chemosphere, 65 (2006) 1338-1347.

 - Solid-phase microextraction as a powerful tool in photochemical studies.
International Journal of Environmental and Analytical Chemistry, 85 (2005) 281-291.
-

I. PRÓLOGO: JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Debido a la presencia de diversos contaminantes orgánicos en el medioambiente, en particular, en el agua, el desarrollo de métodos que permitan su determinación y el estudio de su destino medioambiental es fundamental. Uno de los procesos que tiene una gran influencia en el destino de los contaminantes una vez que llegan al medioambiente es la fotodegradación. Habitualmente, los estudios de fotodegradación de un determinado compuesto se llevan a cabo en dos pasos. En primer lugar, se irradia una disolución acuosa del mismo y después se realiza la extracción del compuesto objetivo y de los fotoproductos generados. Esta extracción normalmente se realiza mediante las técnicas de extracción líquido-líquido (LLE) o extracción en fase sólida (SPE). Ambos procedimientos implican el uso de disolventes orgánicos perjudiciales para el medioambiente y para el operador; varias etapas en las que se puede producir la pérdida de algún analito y ambos, en definitiva, requieren un consumo elevado de tiempo. Además suele ser necesario trabajar con concentraciones mucho más elevadas que las que normalmente se encuentran en el medioambiente.

Por tanto, el objetivo principal del trabajo desarrollado en esta tesis es demostrar que la **Microextracción en Fase Sólida (SPME)** puede ser **aplicada** para llevar a cabo **estudios de fotodegradación** de diversos contaminantes orgánicos; pero no sólo como técnica de extracción y concentración, sino también como soporte o matriz en la que se producirá la fotodegradación. En la fotodegradación en fibra, **foto-SPME**, la extracción es una etapa previa a la irradiación, al contrario de lo que sucede en el resto de procedimientos existentes aplicados al estudio del comportamiento fotoquímico de diversos contaminantes orgánicos.

Así en la foto-SPME, la SPME posee un doble cometido, en primer lugar como técnica de extracción y, en segundo lugar, una vez que los analitos están ab/adsorbidos en el recubrimiento polimérico de la fibra de SPME, como soporte o medio físico de las reacciones de fotodegradación.

Se trata de confirmar la posibilidad de llevar a cabo estudios fotoquímicos mediante **foto-SPME** de distintos contaminantes orgánicos. Con este objetivo, se estudiará la fotodegradación de diversos tipos de pesticidas, retardantes de llama y fragancias sintéticas.

Los estudios de fotodegradación consistirán en la obtención de las **curvas cinéticas de fotodegradación** de los distintos contaminantes orgánicos; y en el establecimiento de los **mecanismos de fotodegradación** de los mismos, con la ayuda de la **identificación de los fotoproductos** que se generan en este proceso. Además, también se trazarán las **curvas cinéticas** de estos **fotoproductos**, ya que estos pueden ser, a su vez, fotodegradables o no y, por tanto, más o menos persistentes que los compuestos de los que proceden.

Se evaluarán distintos factores que pueden afectar a la fotodegradación en fibra como la potencia de la radiación, la longitud de onda de la misma, la concentración inicial de contaminante o la presencia de materia orgánica disuelta.

La aplicación práctica en el mundo real de la **foto-SPME** se plasma en el estudio del comportamiento fotoquímico del bactericida triclosán en **muestras de agua residual reales**, contaminadas con este compuesto.

También se demostrará la validez de la **foto-SPME** para estudiar la fotodegradación de un retardante de llama empleando como **fuentes de radiación luz solar natural**.

Para verificar si el comportamiento fotoquímico en la fibra de SPME reproduce lo que sucede en el medioambiente, también se realizará la fotodegradación en agua de todos los compuestos estudiados, empleando la SPME como técnica de extracción después de la irradiación; y los resultados obtenidos se compararán con los obtenidos mediante foto-SPME.

II. INTRODUCCIÓN

1. FOTODEGRADACIÓN.	7
1.1. CONTAMINACIÓN DEL MEDIOAMBIENTE.	7
1.2. MECANISMOS DE DEGRADACIÓN.	8
1.3. APLICACIONES TÉCNICAS.	9
1.4. ESTUDIOS DE FOTODEGRADACIÓN.	10
1.5. CINÉTICAS DE LOS PROCESOS DE FOTODEGRADACIÓN.	13
1.6. TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS PARA ESTUDIAR EL COMPORTAMIENTO FOTOQUÍMICO DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS.	14
BIBLIOGRAFÍA.	18
2. MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPME).	20
2.1. TIPOS DE RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS.	22
2.2. TIPOS DE MUESTREO.	22
2.3. OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES.	23
2.4. VENTAJAS DE LA SPME.	23
2.5. APLICACIONES DE LA SPME.	23
2.6. FOTO-SPME.	24
BIBLIOGRAFÍA.	26
3. DDT.	29
3.1. DEFINICIÓN, ESTRUCTURA Y CARACTERÍSTICAS.	29
3.2. DISTRIBUCIÓN EN EL MEDIOAMBIENTE.	30
3.3. TOXICIDAD.	31
3.4. DEGRADACIÓN EN EL MEDIOAMBIENTE.	32
BIBLIOGRAFÍA.	35
4. OTROS PESTICIDAS.	39
4.1. INTRODUCCIÓN.	39
4.2. ATRACINA.	40
4.3. ALACLORO.	43
4.4. PESTICIDAS CICLODIENO CLORADOS: ALDRINA, DIELDRINA Y ENDRINA.	46
BIBLIOGRAFÍA.	50
5. RETARDANTES DE LLAMA: ÉTERES DIFENILO POLIBROMADOS (PBDEs).	56
5.1. DEFINICIÓN, USOS Y CARACTERÍSTICAS.	56
5.2. TOXICIDAD Y LEGISLACIÓN.	58
5.3. DISTRIBUCIÓN Y DEGRADACIÓN EN EL MEDIOAMBIENTE.	59
BIBLIOGRAFÍA.	65
6. FRAGANCIAS SINTÉTICAS.	71
6.1. DEFINICIÓN, ESTRUCTURA Y CARACTERÍSTICAS.	71
6.2. NITROMUSKS.	73
6.3. MUSKS POLICÍCLICAS.	76
BIBLIOGRAFÍA.	79
7. TRICLOSÁN.	84
BIBLIOGRAFÍA.	89

1. FOTODEGRADACIÓN.

1.1. CONTAMINACIÓN DEL MEDIOAMBIENTE.

La creciente demanda de la sociedad moderna de un mayor desarrollo económico y de una mejora de la calidad de vida está llevando a un incremento en el uso de las materias primas. Sin duda, el uso de compuestos químicos ha jugado un papel clave en muchos de los sectores principales (agricultura, industria, vivienda, transporte, salud) y ha contribuido a mejorar la calidad de vida, en mayor o menor medida, de la población en todo el mundo. Pero este uso deriva en una liberación constante de estos compuestos químicos, tanto de origen natural como de origen antropogénico, al medioambiente. Por lo tanto, la producción, distribución, uso y desecho de los compuestos químicos lleva a su, casi inevitable, presencia en el medioambiente, de un modo localizado (contaminación puntual) o de un modo generalizado (contaminación difusa). Las principales fuentes de emisión de contaminantes se resumen en la tabla II.1.

Tabla II.1. Ejemplos de tipos de fuentes de emisión de contaminantes.

Tipo de emisión	Ejemplos
Puntual	Redes de aguas residuales domésticas, efluentes industriales, vertidos accidentales, vertederos.
No puntual	Prácticas agrícolas, dispersión, deposición atmosférica, construcción, escorrentía, transporte en los ríos.
Lineales	Escorrentía de las carreteras.

Las aguas residuales, domésticas e industriales, son las fuentes más importantes de residuos orgánicos en las aguas superficiales. De este modo llegan al medioambiente diferentes componentes químicos de los productos de higiene y cuidado personal (PPCPs), compuestos con propiedades farmacéuticas, y todo tipo de contaminantes que se originan en los procesos industriales. Otra fuente muy importante de contaminación es la derivada de las prácticas agrícolas, es decir, fundamentalmente, del uso de pesticidas y fertilizantes [1].

Entre estos compuestos químicos liberados al medioambiente, hay que destacar una clase de sustancias que son los contaminantes orgánicos persistentes (POPs). Estos POPs normalmente tienen uno o más anillos (alifáticos o aromáticos) en su estructura, no suelen poseer grupos polares y sí un número variable de átomos halógenos. Sus masas moleculares se encuentran entre 200 y 500 g/mol. La similitud estructural dentro de esta clase de contaminantes normalmente implica similares comportamientos en el medioambiente. Lo más característico, tal y como su nombre indica, es su persistencia y su tendencia a bioacumularse, de ahí el creciente

interés en la detección de este tipo de compuestos. Pero, incluso siendo persistentes, estos compuestos se degradan, aunque más lentamente y, de hecho, se ha confirmado este proceso por fotólisis de muchos POPs [2].

1.2. MECANISMOS DE DEGRADACIÓN.

Una vez que las sustancias son liberadas al medioambiente, distintos procesos determinarán su destino y su comportamiento en el mismo. Pueden sufrir diferentes transformaciones resultado de procesos químicos, físicos o/y biológicos (figura II.1) [1,3].

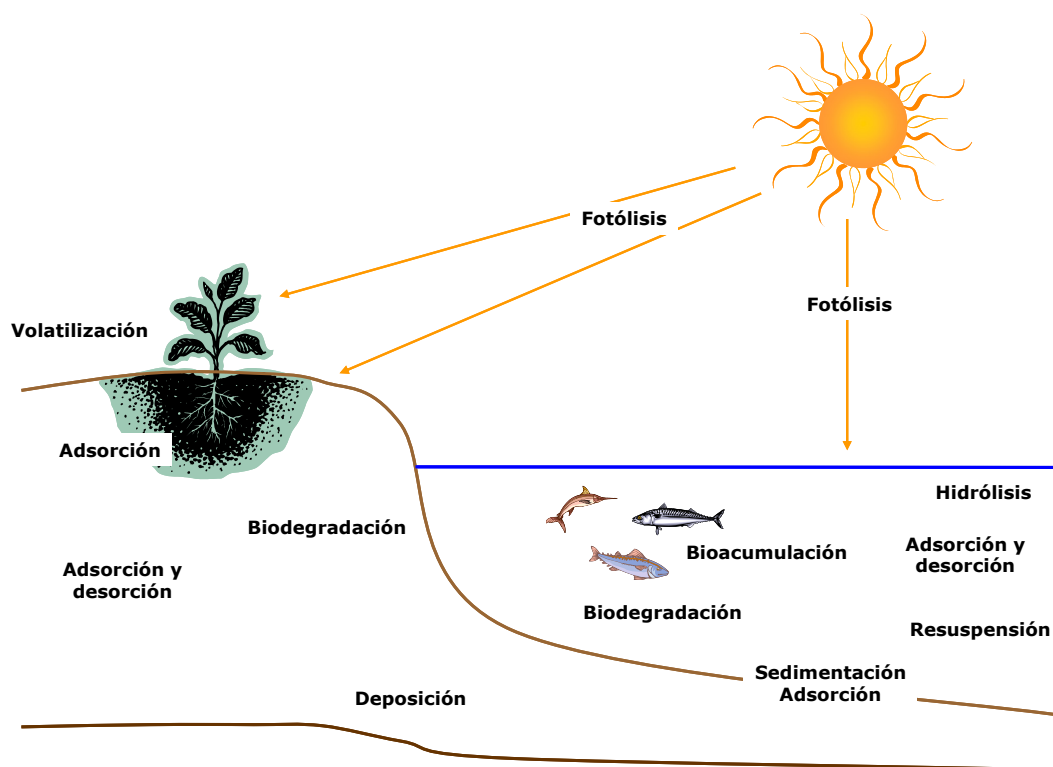


Figura II.1. Principales procesos que pueden sufrir los POPs en el medioambiente.

Los **procesos físicos** implican, fundamentalmente, el transporte de estos compuestos (volatilización, advección, dispersión, deposición húmeda, sedimentación, resuspensión, mezcla y difusión en suelo y sedimentos) y determinan la variación en la distribución temporal y espacial de un compuesto químico en el medioambiente. Los **procesos químicos y biológicos** incluyen reacciones de transformación mediante biodegradación, hidrólisis, fotólisis y especiación. La

biodegradación y la fotodegradación son, principalmente, los procesos por los que se produce una limpieza natural del medioambiente [4].

Estas transformaciones son de gran importancia a la hora de evaluar la persistencia de un compuesto químico [1]. Evidentemente, la velocidad de estos procesos dependerá del tipo de compuesto (su reactividad) y de la matriz en la que se encuentre, así como de diversos factores medioambientales (temperatura, intensidad de luz, población bacteriana); y su combinación determinará el destino final de un contaminante en el medioambiente.

También debe de tenerse en cuenta que los productos generados en las transformaciones químicas y biológicas pueden ser más o menos perjudiciales para el medioambiente y, como no, finalmente, para el hombre. Por estos motivos es necesario estudiar el comportamiento de los contaminantes en el medioambiente. Si van a ser persistentes (resistentes a cualquier tipo de degradación) o no, si los productos en los que se transformarán serán más perjudiciales o no, y si estos productos van a ser más o menos persistentes que el compuesto del que proceden [5].

Los estudios de los mecanismos de degradación pueden considerarse desde puntos de vista diferentes, por ejemplo:

- ✓ Con el objetivo de introducir este tipo de procesos en la **práctica tecnológica** y aprovecharlos para eliminar la contaminación en contextos determinados.
- ✓ Para conocer la **influencia** de la **degradación** en los posibles cambios de **composición** de las muestras medioambientales.
- ✓ Otro enfoque posible es conocer la degradación que puede producirse en las etapas de **almacenamiento** de muestras.

Cualquiera que sea el enfoque desde el que se lleven a cabo los estudios de degradación, siempre es necesario conocer los procesos, lo que incluye su eficacia para eliminar contaminantes de la matriz estudiada y las características de los productos de degradación que pueden generarse.

1.3. APLICACIONES TÉCNICAS.

Uno de los objetivos de los estudios de degradación, tal y como ya se ha mencionado, es la aplicación de los distintos procesos degradativos posibles a la práctica tecnológica, con el fin de "limpiar" aguas con distinto grado y tipo de contaminación. Así, por ejemplo, se utilizan diferentes procedimientos para el tratamiento de las aguas residuales, industriales o domésticas. Todos ellos

son, esencialmente, modificaciones controladas y optimizadas de los procesos que la naturaleza usa para purificar los compartimentos acuosos y terrestres.

La **degradación microbiana** es una técnica efectiva y económica para extraer contaminantes orgánicos del agua y del suelo. En este caso se emplean microorganismos para estimular la biodegradación. Dentro de los procesos de biodegradación también se incluye la **fitocorrección** [6], que consiste en el uso de determinadas plantas y árboles para descontaminar suelos contaminados. Las plantas así pueden descomponer o estabilizar metales pesados y degradar contaminantes orgánicos [3].



Figura II.2. Uso de la radiación UV en el tratamiento de las aguas residuales.

También dentro de los procesos químicos de degradación, la **adición de cloro** (hipoclorito de sodio) en las plantas de tratamiento de aguas residuales (ETAR) es un procedimiento adecuado para la eliminación de la contaminación por microbios. Sin embargo, es completamente ineficaz para la mayoría de los contaminantes químicos e incluso, puede ser perjudicial debido a la posibilidad de que se formen compuestos clorados más peligrosos, que serán descargados a las aguas receptoras [7]. Por este motivo, una alternativa para el tratamiento de aguas residuales puede ser el empleo de **procesos de oxidación avanzados** (AOPs), que incluyen reacción con peróxido de hidrógeno, con o sin radiación UV (figura II.2), ozonización y el tratamiento combinado de ozono con radiación UV. El principal problema de estos tratamientos es el elevado coste que suponen, especialmente la ozonización [8]. Como alternativa, el uso de la **luz del sol** como fuente

de radiación permitiría una reducción de los costes [9].

1.4. ESTUDIOS DE FOTODEGRADACIÓN.

Según la IUPAC [10], la **fotodegradación** es la transformación fotoquímica de una molécula en otras, usualmente de menor peso molecular. Las transformaciones fotoquímicas son las reacciones químicas causadas por la absorción de radiación ultravioleta (UV), visible (VIS) o

infrarroja (IR) y estas transformaciones normalmente son fotoadición, fotocicloaddición, fotoeliminación, fotoisomerización, etc.

Profundizando, la **photodegradación** es una reacción química que se produce bajo la influencia de la luz; puede tener lugar en la atmósfera, en la superficie del suelo y del agua. Uno de los factores que condicionan este proceso es la intensidad de la radiación UV que, a su vez, depende de la época del año, hora del día, latitud, altura sobre el nivel del mar, la presencia de nubes, el tamaño del agujero de la capa de ozono, etc [4,11].

Las **reacciones fotoquímicas** juegan un papel muy importante en el medioambiente. La activación fotoquímica es la principal fuerza conductora de la transformación de sustancias en la atmósfera y determina la degradación de compuestos que no se biodegradan de un modo eficaz en el agua [12].

Al hablar de reacciones fotoquímicas debe remarcarse que existen dos tipos de procesos: **photólisis directa** y **photólisis indirecta** (figura II.3).

La fototransformación de un compuesto en la superficie del agua puede resultar de la absorción de luz por el contaminante (**photodegradación directa**) o puede ser fotoinducida (**photodegradación indirecta**), a través de una reacción con radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), ozono (O_3) o nitratos (NO_3^-), que son los agentes oxidantes, presentes en la atmósfera, que se consideran más importantes [13,14].

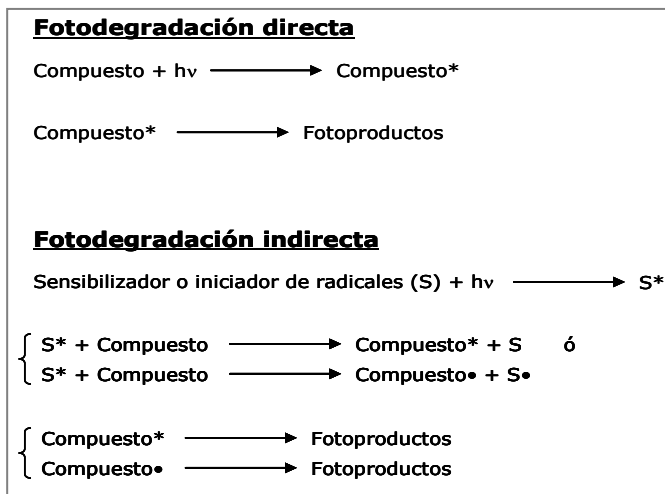


Figura II.3. Mecanismos de reacción de la fotodegradación directa e indirecta.

En el **medioambiente acuático** estos dos mecanismos de fotodegradación se producen simultáneamente. La presencia de microorganismos, algas o sustancias húmicas aceleran las reacciones fotoquímicas porque sus componentes son capaces de absorber la luz del sol; así algunos compuestos orgánicos no iónicos, en particular los pesticidas, se fotodegradan mucho más rápidamente en la presencia de microorganismos fotosintéticos [15].

La posibilidad de fotodegradación de un compuesto orgánico en el medioambiente depende del grado de solapamiento entre su espectro de absorción UV/VIS y el espectro de emisión de la luz del sol. Los diferentes efectos de la irradiación UV incluyen la transformación de compuestos orgánicos en otras sustancias por rotura de enlaces químicos e incluso la degradación completa de las sustancias orgánicas [4]. Además, la radiación UV induce la disociación de compuestos con oxígeno y la formación de radicales altamente reactivos que son capaces de degradar contaminantes orgánicos (fotodegradación indirecta).

El proceso de fotodegradación directa se inicia cuando la molécula absorbe un cuanto de energía (fotón) y, como resultado, se produce la rotura de enlaces químicos en la molécula. Este paso conlleva a la formación de radicales muy reactivos.

Antes de que la fotodegradación alcance el punto final, se forman productos intermedios de degradación de los compuestos primarios. La identificación de estos fotoproductos intermedios es de gran importancia ya que puede suceder que posean una toxicidad para microorganismos, animales y humanos, más elevada que los compuestos de los que proceden [5].

Las **reacciones fotoquímicas** juegan, así, un **papel muy importante en la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas naturales** y estas reacciones dan lugar a una gran variedad de fotoproductos [3]. Esto define la importancia de conocer el comportamiento fotoquímico de los contaminantes orgánicos (figura II.4).

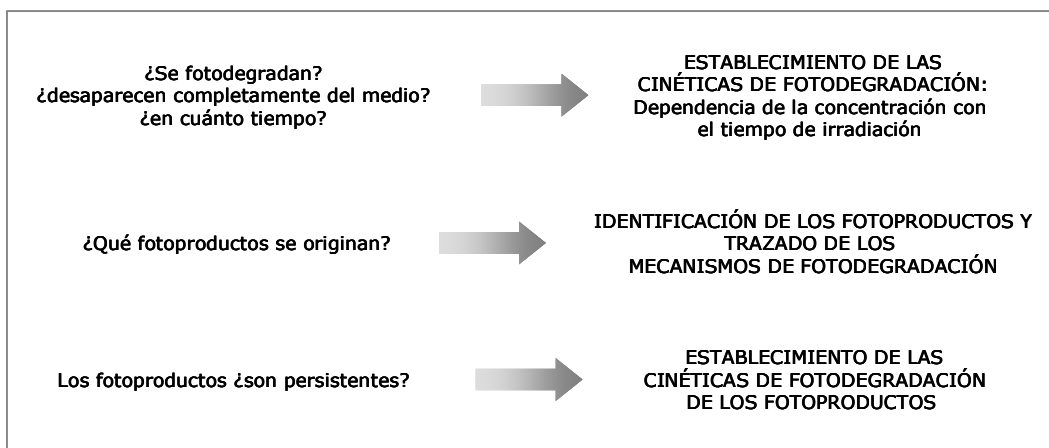


Figura II.4. Representación esquemática de la información obtenida en el estudio del comportamiento fotoquímico de los contaminantes orgánicos.

1.5. CINÉTICAS DE LOS PROCESOS DE FOTODEGRADACIÓN.

Normalmente, los procesos de fotodegradación se pueden describir mediante ecuaciones de primer orden [3]. Las cinéticas de degradación de primer orden se expresan del siguiente modo:

$$dC/dt = -kC \quad (\text{ecuación 1}) \quad \text{C es la concentración de un compuesto degradado en el tiempo t y k es la constante de velocidad de primer orden.}$$

La integración de la ecuación 1 da lugar a:

$$C(t) = C_0 e^{-kt} \quad (\text{ecuación 2}) \quad C_0 \text{ es la concentración inicial de un compuesto (t = 0 min).}$$

La concentración de compuesto es una función exponencial del tiempo de degradación, tal y como puede verse en la ecuación 2.

La ecuación 2 también se puede expresar como:

$$\ln C(t) = \ln C_0 - kt \quad (\text{ecuación 3})$$

El logaritmo de la concentración es una función lineal del tiempo en las cinéticas de fotodegradación de primer orden.

Sin embargo, a la hora de comparar cinéticas de fotodegradación, la utilización del **tiempo de vida media** ($t_{1/2}$) es mucho más intuitiva. Éste se define como el tiempo que tarda la concentración inicial de una molécula en reducirse a la mitad de la concentración inicial. Así, a partir de la ecuación 3:

$$\begin{aligned} C &= C_0/2 \\ \ln(C_0/2) &= \ln C_0 - kt_{1/2} \\ \ln C_0 - \ln 2 &= \ln C_0 - kt_{1/2} \\ t_{1/2} &= \ln 2/k \end{aligned} \quad (\text{ecuación 4})$$

El **orden de reacción** puede calcularse a partir de los tiempos de vida media obtenidos experimentalmente mediante el "método de comparación de tiempos de vida media", aplicando la siguiente ecuación:

$$n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2})_1 - \ln(t_{1/2})_2}{\ln C_2 - \ln C_1} \quad (\text{ecuación 5})$$

1.6. TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS PARA ESTUDIAR EL COMPORTAMIENTO FOTOQUÍMICO DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS.

Los estudios de los procesos de fotodegradación se pueden llevar a cabo enfocando diferentes aspectos. Así, algunos de gran interés son, entre otros, la identificación de los productos resultantes, los estudios de las cinéticas de fotodegradación y la determinación de la mutagenicidad y toxicidad de los fotoproductos. Estos estudios tienen una elevada complejidad debido a:

- La cantidad y **variabilidad** de compuestos orgánicos clasificados como **contaminantes** medioambientales.
- Existen **múltiples reacciones** por etapas implicadas en la fotodegradación y, por tanto, existe un amplio abanico de **productos intermedios**.
- La **complejidad** de las **matrices** medioambientales.
- La presencia de **compuestos**, frecuentemente a un alto nivel, que **interfieren** con los analitos.
- La **muy baja concentración de contaminantes orgánicos** en las muestras medioambientales.

La monitorización de los mecanismos de fotodegradación de contaminantes orgánicos y sus productos de degradación se realiza empleando distintas técnicas analíticas. El procedimiento de preparación de muestra usado antes del paso de cuantificación es el de mayor importancia [3].

Las técnicas de enriquecimiento y concentración utilizadas normalmente son la extracción líquido-líquido (Liquid-Liquid Extraction, LLE), extracción en fase sólida (Solid Phase Extraction, SPE) y microextracción en fase sólida (Solid Phase Microextraction, SPME) para muestras de agua.

Los métodos de identificación y determinación de contaminantes orgánicos persistentes y de sus fotoproductos, aplicados con mayor frecuencia, son las técnicas cromatográficas; principalmente cromatografía de gases (GC) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), directamente acopladas con espectrometría de masas (MS) [16].

Un aspecto importante a considerar al realizar estudios a bajas concentraciones, relevante en suelos y aguas medioambientales, es asegurar un alto grado de confianza en la identificación de los compuestos para evitar falsos positivos. Los modos de fragmentación de masas son una herramienta muy útil para obtener tal grado de confianza.

Como ya se ha mencionado, normalmente se emplea la cromatografía de gases, acoplada a distintos detectores, como técnica de separación y cuantificación. Existen algunos casos en los que se ha aplicado la cromatografía líquida (LC). En los estudios en los que, hasta el momento, se ha aplicado esta técnica, la concentración inicial del analito objetivo, es normalmente alta y poco representativa de las concentraciones que pueden encontrarse en el medioambiente. Así, por ejemplo, Chu y colab. [17] estudiaron la fotodegradación de la atracina en agua empleando LC con un detector UV-VIS y la concentración inicial de este compuesto fue del orden de 25 mg/L. La ventaja del uso de HPLC como técnica de separación radica en que se puede inyectar directamente el agua que ha sido expuesta a la radiación UV. La desventaja es la necesidad de trabajar con concentraciones en agua bastante altas (lo cual no es posible para muchos compuestos orgánicos que tengan una baja solubilidad) y, normalmente, muy superiores a las concentraciones que se pueden detectar en el medioambiente. Otra desventaja es que, en función del detector acoplado al equipo de HPLC, puede ser necesaria la inyección de patrones para la identificación de los fotoproductos de un determinado compuesto, lo cual requiere un conocimiento previo de los mismos.

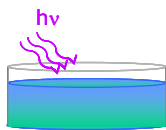
La figura II.5 muestra un resumen de las técnicas de extracción y los métodos de separación y cuantificación que, después de una minuciosa y extensa búsqueda bibliográfica, parecen ser usados más habitualmente para llevar a cabo estudios de fotodegradación de diversos contaminantes en **agua**. Una de las características de dichos estudios, es que es necesario trabajar con una **concentración elevada** para poder realizar una identificación de los fotoproductos adecuada ya que siempre se generan en una proporción mucho menor que los compuestos de los que proceden. Esto constituye una importante restricción por la que, normalmente no es posible realizar los estudios de fotodegradación directamente en la disolución acuosa, de ahí que muchos autores [18-22] hayan optado por la utilización de disolventes orgánicos, sustitución que, aunque permite la caracterización de los fotoproductos generados, parece no ser lo más idóneo para representar las condiciones medioambientales. Además es necesario tener en cuenta que determinados disolventes pueden afectar a la fotodegradación, actuando como fotosensibilizadores o como inhibidores de la misma [23,24]. Cuando se trabaja con disolventes orgánicos, normalmente no se requiere ningún paso de extracción, en todo caso una concentración de los extractos, y simplemente se procede a la inyección directa de la muestra irradiada.

Si el objetivo de los estudios de fotodegradación es conocer la influencia de la fotólisis en los cambios de composición que se producen en el medioambiente, tienen mayor interés los estudios que se llevan a cabo en matrices de ese tipo. Cuando se procede a la investigación del comportamiento fotoquímico de un determinado compuesto orgánico, se debe de tener en cuenta su **solubilidad en el agua**, como ésta no suele ser muy elevada, lo normal es trabajar a la

mayor concentración posible (con el objetivo de poder detectar el mayor número de fotoproductos generados) pero siempre dentro del rango de solubilidad del compuesto.

Los asteriscos de la figura II.5 indican el número de veces que se ha empleado la técnica indicada en las distintas publicaciones científicas consultadas sobre estudios de fotodegradación de compuestos orgánicos en agua, trabajos que se comentarán con más detalle en la sección correspondiente a cada grupo de compuestos en particular (sección II, apartados 3-7).

Exposición de la disolución acuosa del compuesto a la **radiación** durante el tiempo seleccionado.
-radiación UV
-simulador solar
-luz solar natural



Extracción: Para extraer el compuesto original y los fotoproductos que se hayan podido generar, normalmente se emplean:
-La extracción líquido-líquido (LLE).
-Extracción en fase sólida (SPE)

Separación y cuantificación:

-GC-NPD**
-GC-MS*****
-GC-ECD*
-FIA-MS; FIA-MS-MS*
-LC-TOFMS*

Extracción líquido-líquido (LLE) ***:**
1. Extracción con disolventes orgánicos.
2. Eliminación de agua.
3. Concentración (y redisolución).

Extracción en fase sólida (SPE) **:**
1. Acondicionamiento del adsorbente.
2. Paso de la muestra de agua con los analitos.
3. Secado.
4. Elución con un disolvente orgánico.
5. (Limpieza y concentración de los extractos).



Recientemente, algunos investigadores han sustituido las técnicas de extracción arriba mencionadas por la **Microextracción en Fase Sólida (SPME)**.



Figura II.5. Esquema de los procedimientos mayoritariamente empleados en los estudios de la fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua.

Como puede verse, la técnica de extracción más utilizada es la extracción líquido-líquido (LLE) y el GC-MS como sistema de determinación. Esta combinación da lugar a buenos resultados y es útil para llevar a cabo estudios de fotodegradación de diversos contaminantes orgánicos. Pero la LLE presenta una serie de inconvenientes, como son, la utilización de **disolventes orgánicos** normalmente en grandes cantidades, lo que va en contra de los doce principios de la

química verde [25], y la posible **pérdida de analitos** en alguna de las etapas del proceso. Además, en conjunto, es necesaria una serie de etapas que alargan el **tiempo de análisis**.

Una alternativa es el uso de la **SPME** como técnica de extracción [26]. Técnica que implica extracción, concentración y análisis en un solo paso y que, por tanto, es **simple y rápida** y, además, es un procedimiento respetuoso con el medioambiente puesto que no requiere el uso de disolventes orgánicos.

En resumen, es de gran interés conocer el comportamiento de los diferentes grupos de contaminantes orgánicos frente a la fotodegradación, porque éste es uno de los procesos naturales por los que la concentración de estos compuestos en el medioambiente puede ser reducida. Otro de los motivos es la posibilidad de incorporar la fotodegradación a las técnicas de tratamiento y depuración de aguas residuales de diferentes orígenes. Dado que la fotodegradación puede dar lugar a fotoproductos más nocivos que los que los originan, es necesario trazar detalladamente los mecanismos de fotodegradación. Para llevar a cabo estos estudios, se emplean diferentes procedimientos, en función de la matriz en la que se realicen. Las técnicas de GC y HPLC acopladas a MS son las más habituales para la identificación y determinación de contaminantes orgánicos y sus productos de degradación. Pero, normalmente, siempre es necesario un paso previo de enriquecimiento (LLE, SPE) que, además de alargar el tiempo de análisis, puede suponer la pérdida de alguno de los fotoproductos durante sus etapas.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M. S. Holt. Sources of chemical contaminants and routes into the freshwater environment. *Food and Chemical Toxicology*, 38 (2000) S21-S27.
- [2] F. Wania. Environmental fate of POPs. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102 (2000) 54-56., K. C. Jones, P de Voogt. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, 100 (1999) 209-221.
- [3] D. Dąbrowska, A. Kot-Wasik, J. Namieśnik. Pathways and analytical tools in degradation studies of organic pollutants. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 35 (2005) 155-176.
- [4] D. Dąbrowska, A. Kot-Wasik, J. Namieśnik. The importance of degradation in the fate of selected organic compounds in the environment. Part II. Photodegradation and biodegradation. *Polish Journal of Environmental Studies*, 13 (2004) 617-626.
- [5] L. Bláha, J. Klánová, P. Klán, J. Janošek, M. Škarek, R. Růžička. Toxicity increases in ice containing monochlorophenols upon photolysis: Environmental consequences. *Environmental Science and Technology*, 38 (2004) 2873-2878.
- [6] L. A. Newman, C. M. Charles. Bacteria and phytoremediation: new uses for endophytic bacteria in plants. *Trends in Biotechnology* (2005) 23 6-8.
- [7] **Photodegradation of water pollutants.** Martin M. Halmann. CRC Press, Inc. (1996) 1-2.
- [8] S. J. Masten, S. H. R. Davies. The use of the ozonation to degrade organic contaminants in wastewater. *Environmental Science and Technology*, 28 (1994) 180A-185A.
- [9] R. P. S. Suri, J. Liu, D. W. Hand, J. C. Crittenden, D. L. Perram, M. E. Mullins. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environment Research*, 65 (1993) 665-673.
- [10] **International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)** Pure Applied Chemistry 68 (1996) 2223-2286.
<http://www.iupac.org/reports/1996/6812verhoeven/P.htm>
- [11] R. A. Larson, M. R. Berenbaum. Environmental phototoxicity: solar ultraviolet radiation affects the toxicity of natural and man-made chemicals. *Environmental Science Technology*, 22 (1988) 354-360.
- [12] **The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 2, part L: Environmental Photochemistry.** Ed P. Boule. Springer, Berlin (1999) 242-261a.
- [13] **The Handbook of Environmental Chemistry. Vol.2 Part A: Reactions and Processes.** Ed. by O. Hutzinger. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1980) 7.
- [14] H. D. Burrows, M. Canle L., J. A. Santaballa, S. Steenken. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 67 (2002) 71-108.

- [15] R. G. Zepp, P. F. Schlotzhauer. Influence of algae on photolysis rates of chemicals in water. *Environmental Science and Technology*, 17 (1983) 462-468.
- [16] E. Hogendoorn, P. Zoonen. Recent and future developments of liquid chromatography in pesticide trace analysis. *Journal of chromatography A*, 892 (2000) 435-453.
- [17] W. Chu, K. H. Chan, N. J. D. Graham. Enhancement of ozone oxidation and its associated processes in the presence of surfactant: Degradation of atrazine. *Chemosphere*, 64 (2006) 931-936.
- [18] J. R. Plimmer, U. I. Klingebiel, B. E. Hummer. Photooxidation of DDT and DDE. *Science*, 167 (1970) 67-69.
- [19] K. Lányi, Z. Dinya. Photodegradation study assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides. *Microchemical Journal*, 80 (2005) 79-87.
- [20] M. J. Zabik, R. D. Schuetz, W. L. Burton, B. E. Pape. Photochemistry of bioactive compounds. Studies of a major photolytic product of endrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19 (1971) 308-313.
- [21] I. Watanabe, R. Tatsukawa. Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromodiphenyl ether in hexane solution by UV and sun light. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 39 (1987) 953-959.
- [22] X. Zhao, W. Schwack. Photochemical reactions of musk ketone. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 74 (2000) 217-230.
- [23] A. Kot-Wasik, D. Dąbrowska, J. Namieśnik. Photodegradation and biodegradation study of benzo(a)pyrene in different liquid media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168 (2004) 109-115.
- [24] M. Kim, P. W. O'Keefe. Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in aqueous solutions and in organic solvents. *Chemosphere*, 41 (2000) 793-800.
- [25] **12 Principles of Green Chemistry.**
<http://www.epa.gov/greenchemistry/pubs/principles.html>
- [26] C. Gonçalves, A. Dimou, V. Sakkas, M. F. Alpendurada, T. A. Albanis. Photolytic degradation of quinalphos in natural waters and on soil matrices under simulated solar irradiation. *Chemosphere*, 64 (2006) 1375-1382.

2. MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPME).

La microextracción en fase sólida (SPME) fue introducida a principios los noventa [1-5] como un nuevo método de muestreo y preparación de muestra y ha sido incorporada rápidamente y con éxito en diferentes áreas de la química analítica. Es, por tanto, una técnica de extracción relativamente reciente que se basa en el reparto de los analitos entre la fase extractante inmovilizada en una fibra de sílice fundida y la matriz (agua, aire, suelo, etc.).

Incorpora las etapas de **muestreo**, **extracción** y **enriquecimiento** en un solo paso. Se trata de una técnica preparativa que no requiere el uso de disolventes orgánicos. En ella se produce la adsorción o absorción de los analitos en el adsorbente sólido o en el polímero líquido que está recubriendo una fibra de sílice fundida (**reparto** de los analitos entre el recubrimiento polimérico y la matriz de la muestra). Una vez que los analitos se encuentran en este recubrimiento polimérico se procede a la **desorción** de la fibra de un modo directo en el inyector del cromatógrafo, de este modo, toda la cantidad de analito extraída pasa al sistema cromatográfico.

El transporte de los analitos desde la matriz de la muestra hacia la fibra comienza en el momento en el que la fibra se expone a la misma. La extracción se considera completa cuando se alcanza el equilibrio de distribución, por lo que no se trata de una técnica en la que se produzca la extracción exhaustiva de los analitos y ésta sólo se produce cuando el volumen de la muestra es muy pequeño y los analitos muestran gran afinidad por el recubrimiento polimérico de la fibra.

Las condiciones de equilibrio vienen descritas por la siguiente fórmula que determina la cantidad de analito **n** extraída por el recubrimiento [2]:

$$n = K_{fs} V_f V_s C_0 / (K_{fs} V_f + V_s)$$

(ecuación 6)

K_{fs} es la constante de distribución del analito entre el recubrimiento y la matriz de la muestra; V_f es el volumen del recubrimiento de la fibra; V_s es el volumen de la muestra; C_0 es la concentración inicial del analito en la muestra.

Esta ecuación (ecuación 6) se obtiene considerando que la matriz es una fase homogénea sencilla y que no existe espacio de cabeza en el sistema, pero puede ser modificada para tener en cuenta la presencia de otros componentes. Como puede verse en la ecuación existe una relación directa entre la concentración inicial de analito en la muestra (**C_0**) y la cantidad de analito extraída (**n**).

Cuando el volumen de muestra es muy grande, $V_s \gg K_{fs}V_f$, y la ecuación 6 puede simplificarse:

$$n = K_{fs}V_fC_0 \quad (\text{ecuación 7})$$

En esta ecuación la **cantidad de analito extraída depende de la concentración inicial** de analito pero es independiente del volumen de la muestra.

Este sistema consta de una pequeña fibra de sílice fundida (figura II.6) recubierta con una fase polimérica (1 cm de longitud) instalada en un tubo o aguja hueca de acero inoxidable cuya función es la de proteger la fibra antes y después del proceso de extracción y mientras se introduce en el vial atravesando el septum. Este conjunto se monta en un soporte (figura II.6) que no es más que una jeringuilla especialmente diseñada.

Antes de comenzar la extracción el émbolo debe estar retraído, lo que permite proteger la fibra. Una vez que se ha perforado el septum del vial que contiene la muestra, se baja el émbolo con lo que se inicia el proceso de exposición de la fibra a la muestra y, así, la extracción. Se comercializan una extensa variedad de recubrimientos de fibra de SPME lo que permite extraer un rango de compuestos muy amplio.

Soporte de SPME

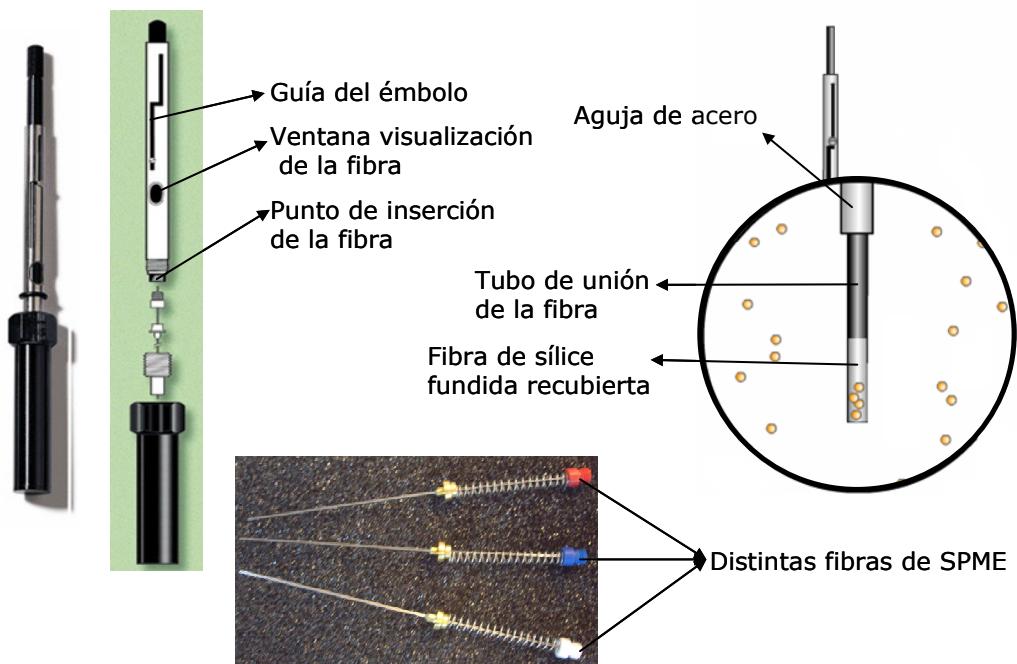


Figura II.6. Soporte de la fibra de SPME, esquema de sus partes y distintos tipos de fibras de SPME.

2.1. TIPOS DE RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS.

La eficacia del proceso de extracción depende de la constante de distribución entre la fase de la fibra y la muestra. Por este motivo es importante emplear el recubrimiento idóneo o adecuado para los analitos que se pretendan extraer. Evidentemente no existe un recubrimiento universal que extraiga todos los analitos con una eficacia óptima, pero existe en el mercado una amplia gama de opciones. Así, una posible clasificación es:

a) **Recubrimientos poliméricos homogéneos:**

- Polidimetilsiloxano (**PDMS**) disponible con tres espesores distintos, posee una baja polaridad.
- Poliacrilato (**PA**), fase altamente polar.

b) **Partículas porosas embebidas en una fase polimérica:** generalmente tienen mayor estabilidad mecánica que las fases homogéneas y una alta selectividad:

- Polidimetilsiloxano-Divinilbenceno (**PDMS-DVB**).
- Polidimetilsiloxano-Carboxen (**PDMS-CAR**).
- Carbowax-Divinilbenceno (**CW-DVB**).

2.2. TIPOS DE MUESTREO.

El muestreo de SPME puede realizarse de distintos modos:

a) **Extracción en el espacio de cabeza del vial por encima de la muestra (Headspace-Solid Phase Microextraction, HS-SPME):** los analitos se extraen de la fase gaseosa que está en equilibrio con la muestra. De este modo los analitos viajan, en primer lugar, de la muestra al espacio de cabeza y posteriormente se atrapan en la fibra (figura II.7).

b) **Extracción directa o SPME directa:** la fibra se sumerge en la muestra (figura II.7).

c) **Extracción empleando una membrana de protección:** la fibra se protege con una membrana que permite el paso de los analitos pero no de las interferencias.

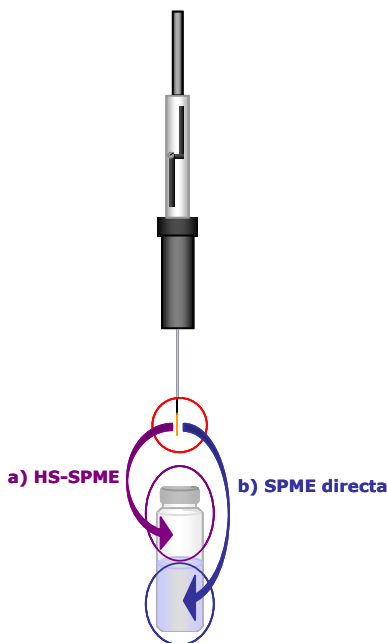


Figura II.7. Colocación de la fibra en función del tipo de muestreo: a) HS-SPME; b) SPME directa.

2.3. OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES.

Al emplear la SPME como técnica de muestreo, se pueden modificar diversos factores para mejorar la eficacia del proceso. Entre ellos, la **adición de sal** y la cantidad añadida pueden producir cambios en los coeficientes de reparto de un analito entre las diferentes fases implicadas en la SPME. El **pH** de la muestra también es importante puesto que afecta al equilibrio de disociación en medio acuoso. Otro parámetro importante es la **temperatura** puesto que su aumento favorece el paso de los analitos al espacio de cabeza, aunque también tiene un efecto negativo disminuyendo la constante de distribución. La **adición de agua** también puede afectar a la SPME ya que facilita el paso del analito desde la matriz y así, favorece la extracción en muestras sólidas. Otros factores importantes son la **agitación** y la **forma del vial**, que determinan la velocidad de extracción y el tiempo de equilibrio para muestras acuosas. También es importante optimizar el **volumen de muestra**, el **volumen del espacio de cabeza** y el **tipo y espesor del recubrimiento de fibra**. Siempre se han de evaluar y optimizar todos estos parámetros y se debe seleccionar el **tiempo de extracción** estableciendo el perfil de la extracción en función del tiempo de exposición.

2.4. VENTAJAS DE LA SPME.

Es una técnica **sencilla** y barata; en un sólo paso tiene lugar la extracción y concentración de los analitos, por lo que no conlleva un consumo elevado de tiempo. Permite una extracción **rápida** y una transferencia directa y sencilla al equipo de separación y análisis. Sólo los analitos extraídos se introducen en el sistema analítico. No requiere el uso de disolventes, por lo que se trata de una **técnica respetuosa con el medio ambiente**; ni tediosas etapas de extracción, secado o concentración y permite obtener una **elevada sensibilidad** puesto que todo lo extraído se introduce en el puerto de inyección del equipo de análisis.

2.5. APLICACIONES DE LA SPME.

Desde su concepción, la SPME ha sido aplicada en el muestreo y análisis de muestras medioambientales, de alimentos, farmacéuticas, etc. [6]. Las fibras de SPME han sido utilizadas para el análisis de contaminantes medioambientales en muestras de aire [7,8], agua [9-11], suelo [9,12] y sedimentos [13,14]. Obviamente, la bibliografía citada no son más que ejemplos extraídos del extenso número de trabajos científicos existentes sobre las aplicaciones de la SPME.

También se ha utilizado la SPME para el análisis de compuestos polares mediante derivatización en la propia fibra de SPME. De este modo se incrementa la recuperación,

selectividad y sensibilidad del método de SPME permitiendo la identificación de sustancias con una respuesta cromatográfica pobre, muy reactivas o térmicamente inestables [15,16].

En definitiva, existe un gran número de aplicaciones de la SPME para el análisis medioambiental y de hecho, se han publicado numerosas recopilaciones de éstas, entre ellas [17-20], en las que se concluye que la **SPME es una técnica de preparación de muestra muy adecuada** que ha sido empleada con éxito y que **permite la determinación de una gran variedad de contaminantes orgánicos en cantidades traza en diversos tipos de matrices medioambientales**.

2.6. FOTO-SPME.

El trabajo desarrollado en esta tesis consiste en la **aplicación de la SPME** para llevar a cabo **estudios de fotodegradación de diversos contaminantes**, pero no sólo como técnica de extracción, sino también **como soporte o matriz** de estos estudios.

Los **estudios "clásicos" de fotodegradación (irradiación-extracción-concentración-análisis)** siempre se han realizado irradiando la muestra (acuosa o no) antes del proceso de extracción del analito y de sus fotoproductos, extracción que, usualmente, se lleva a cabo mediante **LLE** [21,22]. Este hecho presenta diversas desventajas:

- La **sensibilidad** puede ser insuficiente para extraer fotoproductos que se generan en muy bajas concentraciones.
- Suelen ser necesarios, por tanto, pasos de preconcentración que **alargan el tiempo** del estudio.
- Normalmente conlleva un **consumo de disolventes orgánicos** que pueden ser perjudiciales para el medioambiente e incluso para la salud.
- El hecho de que se requieran varias etapas puede incrementar la posibilidad de que se produzcan **pérdidas de los fotoproductos**.

En algunos casos se ha sustituido la LLE por la **SPE** [23,24] para evitar todos los problemas mencionados, pero esta técnica también es **multietapa** lo que supone un **tiempo de análisis largo** y la posibilidad de que se produzca la **pérdida de algún fotoproducto**.

Si se emplea como técnica de extracción la **SPME** [23,25], todos los **inconvenientes** anteriores son **solventados**, aunque persiste un problema: la selección de un recubrimiento polimérico de SPME que sea idóneo para la extracción de todos los fotoproductos que, lógicamente, pueden ser de muy distinta naturaleza (distinta polaridad, etc.).

En la **foto-SPME** (procedimiento que se explica con detalle en la sección experimental), o **fotodegradación en fibra**, la **irradiación se produce después de la extracción**, es decir, cuando los compuestos que se pretenden estudiar se encuentran ad/absorbidos en el recubrimiento de la fibra, esto es, **extracción-irradiación-análisis**, por ese orden. He aquí lo novedoso de esta idea, surgida en nuestro laboratorio de investigación [26,27], los **fotoproductos se generan "in-situ"** en la propia fibra y ésta es inmediatamente insertada en el puerto de inyección del sistema cromatográfico, para proceder a la determinación de los mismos. Es decir, todos los fotoproductos se generan directamente en la fibra de SPME, por lo que no son necesarios pasos posteriores de extracción y se facilita su identificación debido a los elevados factores de concentración.

La **foto-SPME**, por tanto, presenta una serie de importantes ventajas:

- No requiere el uso de disolventes orgánicos por lo que se trata de un **procedimiento respetuoso con el medioambiente**.
- **No** son necesarias tediosas **etapas de extracción**, por lo que el **tiempo** necesario para completar el estudio del comportamiento fotoquímico de un determinado compuesto orgánico es **mínimo**.
- Permite trabajar con **concentraciones** del orden de las **medioambientales** debido al alto factor de concentración de los compuestos orgánicos en la fibra.
- La generación de los fotoproductos se produce en la propia fibra por lo que se **minimizan** las posibles **pérdidas** de los mismos.

En resumen, en esta tesis se estudia la viabilidad de llevar a cabo estudios de fotodegradación de diversos contaminantes medioambientales mediante foto-SPME. Estudios que incluyen cinéticas de fotodegradación, identificación de los fotoproductos generados y establecimiento de los mecanismos de fotodegradación, así como el estudio de la foto-labilidad de estos fotoproductos generados.

Además, los resultados obtenidos mediante foto-SPME se comparan con los obtenidos mediante el método "clásico", irradiación previa a la extracción mediante SPME, con el objetivo de confirmar que la foto-SPME es un procedimiento que reproduce el comportamiento medioambiental de los contaminantes estudiados.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] C. L. Arthur, J. Pawliszyn. Solid Phase Microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62 (1990) 2145-2148.
- [2] **Solid-Phase Microextraction: Theory and Practice**. J. Pawliszyn. Wiley-VCH, Inc., New York (1997).
- [3] Z. Zhang, J. Pawliszyn. Headspace Solid-Phase Microextraction. *Analytical Chemistry*, 65 (1993) 1843-1852.
- [4] R. Eisert, J. Pawliszyn. New trends in Solid-Phase Microextraction. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 27 (1997) 103-135.
- [5] H. Lord, J. Pawliszyn. Evolution of solid-phase Microextraction technology. *Journal of Chromatography A*, 885 (2000) 153-193.
- [6] J. Pawliszyn. **Applications of Solid Phase Microextraction**. RSC, Cornwall, UK (1999).
- [7] R. Barro, S. Ares, C. García-Jares, M. Llompart, R. Cela. Development of a sensitive methodology for the analysis of chlorobenzenes in air by combination of solid-phase extraction and headspace solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1045 (2004) 189-196.
- [8] R. Barro, C. García-Jares, M. Llompart, R. Cela. Active sampling followed by solid-phase Microextraction for the determination of pyrethroids in indoor air. *Journal of Chromatographic Science*, 44 (2006) 430-437.
- [9] C. De Pasquale, A. Jones, A. Charlton, G. Alonzo. Use of SPME extraction to determine organophosphorus pesticides adsorption phenomena in water and soil matrices. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 85 (2005) 1101-1115.
- [10] F. Perreau, J. Einhorn. Determination of frequently detected herbicides in water by solid-phase Microextraction and gas chromatography coupled to ion-trap tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386 (2006) 1449-1456.
- [11] C. V. Antoniou, E. E. Koukouraki, E. Diamadopoulou. Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1132 (2006) 310-314.
- [12] C. Salgado-Petinal, M. García-Chao, M. Llompart, C. García-Jares, R. Cela. Headspace solid-phase microextraction gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of Brominated flame retardants in environmental solid samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) 637-644.
- [13] R. Montes, M. Ramil, I. Rodríguez, E. Rubí, R. Cela. Rapid screening of polychlorinated biphenyls in sediments using non-equilibrium solid-phase Microextraction and fast gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*, 1124 (2006) 43-50.

- [14] P. Herbert, S. Morais, P. Paiga, A. Alves, L. Santos. Analysis of PCBs in soils and sediments by microwave-assisted extraction, headspace-SPME and high resolution gas chromatography with ion-trap tandem mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 86 (2006) 391-400.
- [15] E. E. Stashenko, J. R. Martínez. Derivatization and solid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 23 (2004) 553-561.
- [16] P. Canosa, I. Rodríguez, E. Rubí, M. H. Bollain, R. Cela. Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per litre level. *Journal of Chromatography A*, 1124 (2006) 3-10.
- [17] A. Peñalver, E. Pocurull, F. Borrull, R. M. Marcé. Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 18 (1999) 557-568.
- [18] H. Prosen, L. Zupančič-Kralj. Solid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 18 (1999) 272-282.
- [19] F. Augusto, A. L. Pires Valente. Applications of solid-phase Microextraction to chemical analysis of live biological samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (2002) 428-438.
- [20] G. Ouyang, J. Pawliszyn. SPME in environmental analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386 (2006) 1059-1073.
- [21] S. Rayne, P. Wan, M. Ikonou. Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether (BDE 153). *Environment International*, 32 (2006) 575-585.
- [22] S. Navarro, N. Vela, M. J. Giménez, G. Navarro. Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Science of the Total Environment*, 329 (2004) 87-97.
- [23] C. Gonçalves, A. Dimou, V. Sakkas, M. F. Alpendurada, T. A. Albanis. Photolytic degradation of quinalphos in natural waters and on soil matrices under simulated solar irradiation. *Chemosphere*, 64 (2006) 1375-1382.
- [24] A. Farran, S. Ruiz. Application of solid-phase Microextraction and micellar electrokinetic capillary chromatography to the study of hydrolytic and photolytic degradation of phenoxy acid and phenylurea herbicides. *Journal of Chromatography A*, 1024 (2004) 267-274.
- [25] T. M. Sakellarides, V. A. Sakkas, D. A. Lambropoulou, T. A. Albanis. Application of solid-phase microextraction (SPME) for photocatalytic studies of fenitrothion and methyl parathion in aqueous TiO₂ suspensions. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 84 (2004) 161-172.
- [26] M. Lores, M. Llompert, R. González-García. C. González-Barreiro, R. Cela. On-fibre photodegradation studies of polychlorinated biphenyls using SPME-GC-MS-MS: a new approach. *Chemosphere*, 47 (2002) 607-615.

- [27] M. Lores, M. Llompart, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela. Photolysis of polychlorinated biphenyls by solid-phase Microextraction: "On-fibre" versus aqueous photodegradation. *Journal of Chromatography A*, 963 (2002) 37-47.

3. DDT.

3.1. DEFINICIÓN, ESTRUCTURA Y CARACTERÍSTICAS.

El diclorodifeniltricloro etano (DDT) [1,1'-(2,2,2-tricloroetilideno)bis(4-clorobenceno)]; 50-29-3] es un pesticida muy efectivo. El DDT de grado técnico contiene un 65-80% de *p,p'*-DDT; 15-21% *o,p'*-DDT y sobre un 4% de *p,p'*-DDD, además también puede contener como impureza *p,p'*-DDE (tabla II.2) [1].

Se ha aplicado de un modo abusivo en los años cuarenta y cincuenta para el **control de plagas**, sobre todo las causantes de enfermedades como el tifus y la malaria (figura II.8). De hecho, este pesticida contribuyó a la erradicación de la malaria en Europa y América del Norte. A finales de 1957, empezaron a surgir dudas sobre los efectos medioambientales que este compuesto podía provocar. Inicialmente se observó que **afectaba a la reproducción de las aves**, puesto que ablandaba el cascarón de los huevos que, de este modo, se rompía durante la incubación.



Figura II.8. Mosquito Anopheles, causante de la malaria.

Tabla II.2. Nombres y estructuras del DDT y compuestos relacionados.

Nombre químico (abreviatura)	Nombre CAS	Número de CAS	Estructura
4,4'-Diclorodifeniltricloro etano (<i>p,p'</i> -DDT)	1,1'-Bis(4-clorobenceno)-2,2,2-tricloroetilideno	50-29-3	
<i>o,p'</i> -DDT	1-Cloro-2-[2,2,2-tricloro-1-(4-clorofenil)etil] benceno	789-02-6	
4,4'-Diclorodifenildicloroetileno (DDE)	Bis(4-clorobenceno)-1,1'-dicloroetenilideno	72-55-9	
4,4'-Diclorodifenildicloroetano (DDD)	1,1'-Bis(4-clorobenceno)-2,2-dicloroetilideno	72-54-8	

Finalmente, el **DDT fue prohibido** en los años setenta y ochenta en la mayoría de los países desarrollados y fue reemplazado por otros insecticidas alternativos. En Noruega y Suecia, esta prohibición se hizo vigente en 1970. En los Estados Unidos, la Agencia de Protección Medioambiental (EPA) estableció la restricción del DDT dos años más tarde [2]. En la Convención de Estocolmo de 2001 se propuso la completa eliminación del DDT con una única excepción; así, se permite su producción para *“luchar contra los vectores de enfermedades de conformidad con las recomendaciones y directrices de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y siempre que no se disponga de alternativas locales seguras, eficaces y asequibles”* [3].

3.2. DISTRIBUCIÓN EN EL MEDIOAMBIENTE.

El DDT entra en el medioambiente debido a que todavía se emplea en determinados países, mientras que la presencia de DDE y DDD se debe, fundamentalmente, a que son productos de degradación del DDT [4].

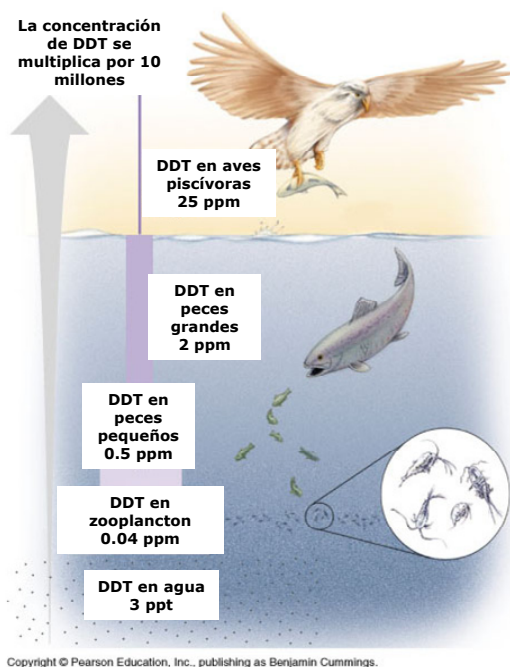


Figura II.9. Ejemplo de bioconcentración del DDT en la cadena alimentaria.

El DDT pasa a la atmósfera a través de dos vías: en las operaciones de pulverización que se realizan en algunas áreas del mundo y como resultado de la volatilización de los residuos de este compuesto que estén presentes en el suelo y en el agua. Estos compuestos pueden llegar de nuevo a la superficie del suelo y del agua, arrastrados por la lluvia o por deposición seca. Esto hace que se distribuyan por los distintos compartimentos medioambientales. De hecho, en estudios realizados recientemente, se ha detectado la presencia del DDT en aire [5,6], agua [7-11], sedimentos [7,9,12-14] y suelos [13,15,16], por citar sólo algunos ejemplos.

Los procesos de volatilización y deposición que sufre el DDT se pueden repetir muchas veces lo que se traduce en un **transporte**, tanto del DDT como de sus compuestos relacionados, a lugares muy alejados de las zonas en las que se usa [4] y en una **entrada del DDT a la**

cadena alimentaria; así, se ha detectado DDT en distintos tipos de alimentos (figura II.9) [17-19].

Y la consecuencia de esta entrada y distribución, es la **contaminación y acumulación del DDT en el hombre**: leche materna [20-23], sangre [24] y distintos tejidos humanos [25,26].

La Organización Mundial de la Salud (OMS, WHO en inglés) [27] estableció una serie de puntos sobre el DDT entre los cuales destacan:

- ✓ La distribución medioambiental y los efectos del DDT van más allá de su área de uso, pues el compuesto padre y sus metabolitos son transportados por el aire, corrientes oceánicas y por los organismos vivos.
- ✓ Alguno de los productos que se generan a partir del DDT, principalmente el DDE, son altamente persistentes en suelo, sedimentos y biota, por lo que los problemas con los residuos de estos materiales permanecen durante largo tiempo después de cesar su uso.
- ✓ El efecto del DDT depende del contenido lipídico del organismo acumulador, puesto que es un compuesto liposoluble.
- ✓ La bioacumulación del DDT y sus metabolitos está bien establecida y ocurre incluso cuando sus concentraciones medioambientales son muy bajas.

3.3. TOXICIDAD.

La LD₅₀ (dosis que produce la muerte del 50% de los animales a los que se aplica) calculada mediante ensayos con ratas, cuando la exposición es oral, es de 113 a 450 mg/kg [28]. Por otro lado, la Agencia internacional de investigación sobre el cáncer (Internacional Agency for Research on Cancer, IARC) [29] ha observado un incremento en la incidencia de diferentes tipos de cáncer en un estudio sobre el cáncer llevado a cabo con ratas, ratones y hámsteres.

El DDT también afecta a la reproducción y al desarrollo de ratones, ratas, conejos, perros y especies avícolas. Además el DDE también ha sido evaluado por esta agencia y se observó que provocaba una mayor incidencia del tumor de hígado en los animales ensayados. Teniendo en cuenta todos los estudios llevados a cabo con este pesticida, la IARC concluye que no existe una evidencia adecuada para confirmar que el DDT es compuesto cancerígeno en humanos, pero que existe suficiente evidencia de este hecho en animales de laboratorio, por lo que clasifica al DDT como compuesto **posiblemente cancerígeno** en humanos.

3.4. DEGRADACIÓN EN EL MEDIOAMBIENTE.

En el informe: "Toxicological Profile for DDT, DDE and DDD" de la Agencia para las sustancias tóxicas y registro de enfermedades (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR) [4] se detallan, entre otros aspectos, tanto el destino medioambiental como las transformaciones que pueden sufrir en el medioambiente. Estos compuestos se **degradan rápidamente** en el aire por la luz solar. Se adhieren fuertemente al suelo, donde son degradados por la acción de los microorganismos del mismo. El DDT y, especialmente, el DDE se acumulan en plantas y en tejidos grasos de peces, aves y otros animales.

Por tanto, los principales mecanismos de descomposición del DDT son la **biodegradación y la fotólisis**. El proceso de fotodegradación puede tener lugar en las aguas superficiales y cuando se encuentra depositado en la superficie del suelo.

Existen varios estudios previos sobre el **comportamiento fotoquímico** del DDT en condiciones muy diferentes. En la tabla II.3 se muestra un resumen de las condiciones empleadas por los distintos investigadores al estudiar la fotodegradación del DDT disuelto y mediante fotólisis directa, se ha destacado en negrita el estudio llevado a cabo en disolución acuosa.

Distintos autores estudiaron la fotodegradación del DDT en disolventes orgánicos como etanol [30,31], ciclohexano [31] y metanol [32,33]. Todos ellos emplearon en sus trabajos radiación UV [30,32] y algunos de ellos combinaron la radiación UV con agentes sensibilizadores (los fotosensibilizadores son cromóforos orgánicos o inorgánicos que aumentan la respuesta espectral de un proceso fotoquímico) [31,33,34]. En todos los casos se ha observado la fotodegradación de este compuesto. En la figura II.10 se muestran las estructuras químicas de los principales fotoproductos detectados en estos estudios.

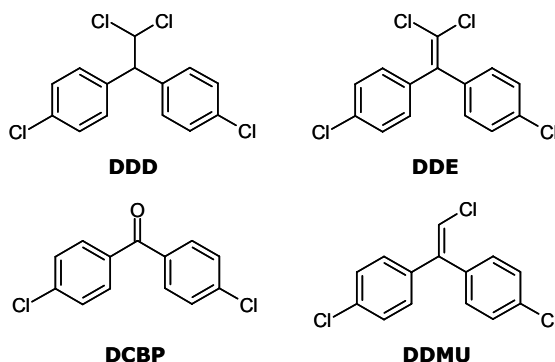


Figura II.10. Principales fotoproductos detectados en la fotodegradación del DDT en diferentes disolventes.

Tabla II.3. Estudios de fotodegradación del DDT en disolventes: condiciones y resultados.

Ref.	Disolvente y concentración	Fuente de irradiación	Extracción y determinación	Observaciones
[31]	Etanol (1.7 mg/mL)	254, 310 ó 350 nm	(GC-FID)	Efecto de inductores (sensibilizadores). Sólo se obtiene como fotoproducto DDD en atmósfera de N ₂ , mientras que en presencia de O ₂ se obtiene un mayor número de fotoproductos, entre ellos DDE y DCBP.
[32]	Metanol (1000 µg/mL)	λ>260; λ>280 nm	Evaporación del disolvente, disolución con éter (GC-MS)	Burbujeo de N ₂ y O ₂ . Identificación de varios fotoproductos.
[33]	Metanol (5 mg/mL)	Simulador solar, luz solar natural	LLE n-hexano (GC-ECD)	Efecto de inductores (sensibilizadores). No se realiza un estudio de los fotoproductos.
[34]	Ciclohexano (100 µg/mL)	310 nm	Concentración y GC	En presencia de inductores (sensibilizadores). Detectaron DDE, DDD y DCBP ¹ como fotoproductos.
[35]	Agua (50 µg/mL)	254 nm	LLE diclorometano, concentración y disolución del residuo con acetato de etilo (GC-MS)	Identificaron como fotoproductos principales del DDT: DDD, DDE, DDMU ² y DCBP. Estudiaron también el efecto de la acetona ³ como sensibilizador, la adición de un 5% de acetona aumenta la cinética de fotodegradación entre 1.5 y 2 veces.
[36]	Disoluciones acuosas de agentes tensioactivos (21 ng/mL)	254 nm	Extracción con iso octano (GC-ECD)	En presencia de agentes tensioactivos ⁴ . Formación de DDE y DDD.

¹Diclorobenzofenona.²1,1-Bis(clorofenil)-2-cloroetano.³Se sabe que la acetona puede actuar como sensibilizador puesto que favorece la formación de especies oxigenadas reactivas.⁴Estos compuestos se emplean como agentes para extraer contaminantes del suelo. Si el siguiente paso del proceso es la fotodegradación acuosa, puede recuperarse o reutilizarse el agente tensioactivo.

Después de realizar una búsqueda bibliográfica minuciosa, sólo se ha encontrado un artículo en el que se estudie la fotólisis directa del DDT en agua [35]. En este trabajo las disoluciones acuosas de DDT se irradian con luz UV (254 nm) y, después del tiempo de exposición a la radiación correspondiente, realizan dos extracciones líquido-líquido con diclorometano (50 mL), eliminan el agua con sulfato sódico y concentran con nitrógeno, disolviendo finalmente el extracto con 5 mL de acetato de etilo. En estas condiciones Hong y colab. [35] han establecido las rutas de fotodegradación del DDT en función de los fotoproductos que han detectado. Los mecanismos principales de fotodegradación que han establecido son la dechloración reductiva, oxidación, isomerización y cloración.

Otros investigadores analizaron el comportamiento de este compuesto frente a la radiación en estado sólido. En esta línea, Chen y colab. [37] determinaron la velocidad de fotodegradación de distintos pesticidas depositados en placas de vidrio y sus resultados muestran que la fotodegradación del DDT es ligeramente más rápida que la del DDE, y que el tiempo de vida media del DDT es de 192 h en las condiciones estudiadas (300 nm). Dolinová y colab. [38] estudiaron la fotodegradación UV del DDT cuando se encuentra depositado en la cera de las agujas de una de las especies de abeto, y confirmaron que el DDE y el DDD son los fotoproductos mayoritarios del DDT. Chu [36] evaluó el comportamiento fotoquímico, frente a la radiación UV, del DDT en presencia de un agente surfactante. Los principales fotoproductos detectados en estas condiciones son DDE y DDD, y la presencia del surfactante aumenta ligeramente la velocidad de fotodegradación del DDT.

Por otro lado, existen diversos estudios de fotocatalisis de este pesticida [39-43]. Para catalizar la fotodegradación del DDT normalmente se usa un semiconductor como el TiO_2 .

En esta memoria se estudia la **fotodegradación del DDT en agua**, empleando, por primera vez, como técnica de extracción y concentración la **SPME**, con todas las ventajas que ello supone y que ya se han mencionado en el apartado 2 de esta sección. Pero lo novedoso del trabajo que se desarrollará en esta tesis es la inversión de los pasos, esto es, realizar la SPME del agua en la que se encuentra disuelto el DDT y, una vez que el DDT se encuentra adsorbido (en función del tipo de recubrimiento polimérico) en la fibra de SPME, realizar el proceso de irradiación, **foto-SPME**. Así, la matriz en la que tiene lugar el proceso de fotodegradación del DDT no es otra que esta fibra.

Las **ventajas** de este procedimiento (**foto-SPME**) pueden imaginarse rápidamente. Los fotoproductos se forman en la fibra, como ya se ha comentado, y ésta directamente se introduce en el puerto de inyección del sistema cromatográfico. De este modo, no se requiere la realización de las habituales tediosas etapas de extracción y concentración. Por lo tanto, no será necesaria la utilización de ningún tipo de disolvente orgánico y, lo más importante, se minimizan los riesgos de que se produzca la pérdida de alguno de los fotoproductos en las etapas de extracción. Aplicando la foto-SPME se han establecido las **cinéticas de fotodegradación del DDT** y de los compuestos relacionados (**DDE y DDD**) y se han **detectado e identificado** (mediante GC-MS) un gran número de fotoproductos, lo que ha posibilitado plantear hipótesis de los **mecanismos de fotodegradación** de los mismos.

Además, al llevar a cabo la fotodegradación en agua (método "clásico", empleando la SPME sólo como técnica de extracción y concentración), se ha comprobado que el comportamiento fotoquímico del DDT en la fibra es muy similar a su comportamiento cuando se encuentra disuelto en agua.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] R. L. Metcalf. Insect Control Technology. In: J. Kroschwitz, M. Howe-Grant, eds. **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. Volume 14. New York, NY: John Wiley and Sons, Inc. (1995) 524-602.
- [2] **United States Environmental Protection Agency (US-EPA)**. DDT Ban Takes Effect. (1972).
<http://www.epa.gov/history/topics/ddt/01.htm>
- [3] **Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes**. (2001).
http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_sp.pdf
- [4] **Toxicological Profile for DDT, DDE and DDD**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) 2002.
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35.html>
- [5] Y. Yao, L. Tuduri, T. Harner, P. Blanchard, D. Waite, L. Poissant, C. Murphy, W. Belzer, F. Aulagnier, Y.-F. Li, E. Sverko. Spatial distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 4339-4351.
- [6] R. Gioia, E. Steinnes, G. O. Thomas, S. N. Meijer, K. C. Jones. Persistent organic pollutants in European background air: derivation of temporal and latitude trends. *Journal of Environmental Monitoring*, 8 (2006) 700-710.
- [7] Z. L. Zhang, H. S. Hong, J. L. Zhou, J. Hunag, G. Yu. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China. *Chemosphere*, 52 (2003) 1423-1430.
- [8] A. Binelli, F. Ricciardi, A. Provini. Present status of POP contamination in Lake Maggiore (Italy). *Chemosphere*, 57 (2004) 27-34.
- [9] R. Zhou, L. Zhu, K. Yang, Y. Chen. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China. *Journal of Hazardous Materials*, A137 (2006) 68-75.
- [10] A. I. Gómez-Gutiérrez, E. Jover, L. Bodineau, J. Albaigés, J. M. Bayona. Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River inputs. *Chemosphere*, 65 (2006) 224-236.
- [11] D. A. Lambropoulou, V. A. Sakkas, D. G. Hela, T. A. Albanis. Application of solid-phase microextraction in the monitoring of priority pesticides in the Kalamas River (N.W. Greece). *Journal of Chromatography A*, 963 (2002) 107-116.
- [12] Y. Sapozhnikova, O. Bawardi, D. Schlenk. Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea, California, USA. *Chemosphere*, 55 (2004) 797-809.
- [13] D. Dragan, S. Cucu-Man, A. C. Dirtu, R. Mocanu, L. Van Vaeck, A. Covaci. Occurrence of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soils and sediments from Eastern

- Romania. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 86 (2006) 833-842.
- [14] S. Heim, M. Ricking, J. Schwarzbauer, R. Littke. Halogenated compounds in a dated sediment core of the Teltow canal, Berlin: Time related sediment concentration. *Chemosphere*, 61 (2005) 1427-1438.
- [15] R. Rodil, P. Popp. Development of pressurized subcritical water extraction combined with stir bar sorptive extraction for the analysis of organochlorine pesticides and chlorobenzenes in soils. *Journal of Chromatography A*, 1124 (2006) 82-90.
- [16] D. Kantachote, R. Naidu, B. Williams, N. McClure, M. Megharaj, I. Singleton. Bioremediation of DDT-contaminated soil: Enhancement by seaweed addition. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79 (2004) 632-638.
- [17] **Environmental Health Criteria (EHC 9). World Health Organization (WHO)**. DDT and its derivatives. (1979).
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc009.htm>
- [18] F. Sun, S. S. Wong, G. C. Li, S. N. Chen. A preliminary assessment of consumer's exposure to pesticide residues in fisheries products. *Chemosphere*, 62 (2006) 674-680.
- [19] H. Zhang, Z. F. Chai, H. B. Sun, J. L. Zhang. A survey of extractable persistent organochlorine pollutants in Chinese commercial yogurt. *Journal of Dairy Science*, 89 (2006) 1413-1419.].
- [20] I. N. Damgaard, N. E. Skakkebaek, J. Toppari. H. E. Virtanen, H. Shen, K.-W. Schramm, J. H. Petersen, T. K. Jensen, K. M. Main and the Nordic Cryptorchidism Study Group. Persistent pesticides in human breast milk and Cryptorchidism. *Environmental Health Perspectives*, 114 (2006) 1133-1138.
- [21] T. Kunisue, M. Muraoka, M. Ohtake, A. Sudaryanto, N. H. Minh, D. Ueno, Y. Higaki, M. Ochi, O. Tsydenova, S. Kamikawa, T. Tonegi, Y. Nakamura, H. Shimomura, J. Nagayama, S. Tanabe. Contamination status of persistent organochlorines in human breast milk from Japan: Recent levels and temporal trend. *Chemosphere*, 64 (2006) 1601-1608.
- [22] H. Bouwman, B. Sereda, H. M. Meinhardt. Simultaneous presence of DDT and pyrethroid residues in human breast milk from a malaria endemic area in South Africa. *Environmental Pollution*, 144 (2006) 902-917.
- [23] C. Campoy, M. Jiménez, M. F. Olea-Serrano, M. M. Frías, F. Cabañete, N. Olea, R. Bayés, J. A. Molina-Font. Analysis of organochlorine pesticides in human milk: preliminary results. *Early Human Development*, 65 (2001) S183-S190.
- [24] M. A. Azmi, S. N. H. Naqvi, M. A. Azmi, M. Aslam. Effect of pesticide residues on health and different enzyme levels in the blood of farm workers from Gadap (rural area) Karachi-Pakistan. *Chemosphere*, 64 (2006) 1739-1744.
- [25] M. M. Frías, M. J. Torres, A. G. Frenich, J. L. M. Vidal, F. Olea-Serrano, N. Olea. Determination of organochlorine compounds in human biological samples by GC-MS/MS. *Biomedical Chromatography*, 18 (2004) 102-111.

- [26] B. Botella, J. Crespo, A. Rivas, I. Cerrillo, M. F. Olea-Serrano, N. Olea. Exposure of women to organochlorine pesticides in Southern Spain. *Environmental Research*, 96 (2004) 34-40.
- [27] **Environmental Health Criteria (EHC 83). World Health Organization (WHO)**. DDT and its derivatives: Environmental aspects. (1989).
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc83.htm>
- [28] **Handbook of pesticide toxicology**. Ed. by W. J. Hayes, E. R. Laws ER, Academic Press, Inc. (1991) 743-780.
- [29] **International Agency for Research on Cancer (IARC). World Health Organization (WHO)**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Volume 53: Occupational Exposures in Insecticide Application, and Some Pesticides. Summary of Data Reported and Evaluation (1999).
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol53/volume53.pdf>
- [30] E. E. Fleck. The action of ultraviolet light on DDT. *Journal of the Analytical Chemical Society*, 71 (1949) 1034-1036.
- [31] L. L. Miller, R. S. Narang, G. D. Nordblom. Sensitized photolysis of DDT and Decyl Bromide. *Journal of Organic Chemistry*, 38 (1973) 340-346.
- [32] J. R. Plimmer, U. I. Klingebiel, B. E. Hummer. Photooxidation of DDT and DDE. *Science*, 167 (1970) 67-69.
- [33] S. Prakash, G. S. Tandon, T. D. Seth, P. C. Joshi. The role of reactive oxygen species in the degradation of lindane and DDT. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 199 (1994) 1284-1288.
- [34] L. L. Miller, R. S. Narang. Induced photolysis of DDT. *Science*, 169 (1970) 368-370.
- [35] J. Hong, J.-S. Yoo, S.-Y. Jung, K.-J. Kim. Identification of photodegradation products of DDT in water. *Analytical Sciences*. 13 (1997) 75-82.
- [36] W. Chu. Photodechlorination mechanism of DDT in a UV/surfactant system. *Environmental Science and Technology*, 33 (1999) 421-425.
- [37] Z. M. Chen, M. J. Zabik, R. A. Leavitt. Comparative study of thin film photodegradative rates for 36 pesticides. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 23 (1984) 5-11.
- [38] J. Dolinová, J. Klánová, P. Klán, I. Holoubek. Photodegradation of organic pollutants on the spruce needle wax surface under laboratory conditions. *Chemosphere*, 57 (2004) 1399-1407.
- [39] A. Zaleska, J. Hupka, A. Silowiecki, M. Wierowski, M. Biziuk. Destruction of chlorinated pesticides in TiO₂-enhanced photochemical process. *International Journal of Photoenergy*, 1 (1999) 1-6.
- [40] A. Zaleska, J. Hupka, M. Wierowski, M. Biziuk. Photocatalytic degradation of lindane, p,p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 135 (2000) 213-220.

- [41] X. Zhao, X. Quan, H. Zhao, S. Chen, Y. Zhao, J. Chen. Different effects of humic substances on Photodegradation of *p,p'*-DDT on soil surfaces in the presence of TiO₂ under UV and visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167 (2004) 177-183.
- [42] X. Quan, X. Zhao, S. Chen, H. Zhao, J. Chen, Y. Zhao. Enhancement of *p,p'*-DDT Photodegradation on soil surfaces using TiO₂ induced by UV-light. *Chemosphere*, 60 (2005) 266-273.
- [43] S.-J. Jang, M.-S. Kim, B.-W. Kim. Photodegradation of DDT with the photodeposited ferric ion on the TiO₂ film. *Water Research*, 39 (2005) 2178-2188.

4. OTROS PESTICIDAS.

4.1. INTRODUCCIÓN.

La utilización de pesticidas se ha incrementado drásticamente en todo el mundo coincidiendo con la evolución producida en la ganadería y la agricultura (cultivos y ganaderías intensivas). Su uso abusivo ha provocado la contaminación de distintos compartimentos medioambientales. Cuando son arrastrados por el agua desde suelo pueden llegar a los lagos, ríos y océanos e, incluso, a las aguas subterráneas. Muchos de estos compuestos químicos de origen antropogénico, son **persistentes** y tienden a **acumularse** en organismos vivos. Además, algunos de ellos son tóxicos a largo plazo [1].

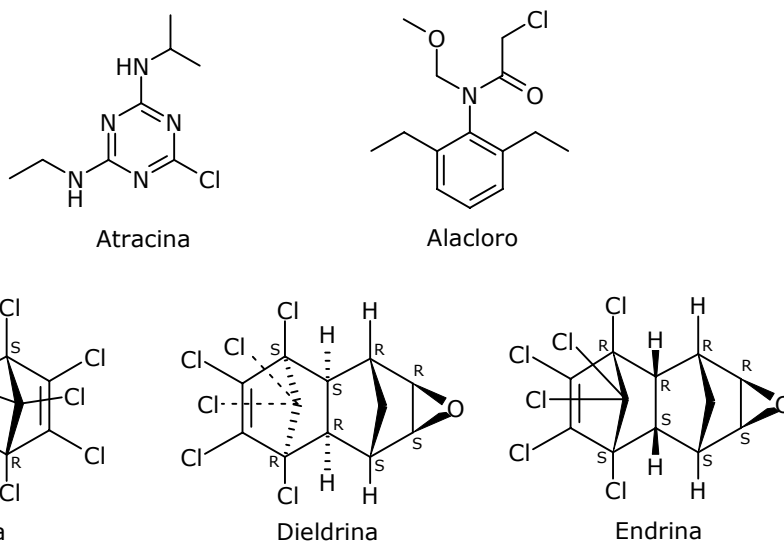


Figura II.11. Estructuras de los pesticidas estudiados.

Los principales factores que influyen en la **persistencia** de los pesticidas en el suelo, el agua o la atmósfera son las reacciones químicas y los desplazamientos físicos. Los mecanismos de degradación de pesticidas incluyen fotólisis, hidrólisis, dehalogenación y oxidación. La **degradación fotoquímica** es uno de los principales procesos de transformación y uno de los factores que controla el destino de los pesticidas en el medioambiente. La fotodegradación puede destruir pesticidas en las hojas de las plantas, en la superficie del suelo y del agua, e incluso en el aire. Evidentemente las variables que afectan a su fotodegradación son, entre otras, la intensidad

de la luz del sol, las propiedades del lugar de aplicación, el método de aplicación y las propias propiedades del pesticida.

En esta tesis se ha estudiado el comportamiento fotoquímico de otros pesticidas (tabla II.4) aparte del DDT: atracina, alacloro, aldrina, dieldrina y endrina; cuyas estructuras se muestran en la figura anterior, figura II.11.

Tabla II.4. Pesticidas estudiados.

Nombre común	Nombre(s) comercial(es)	Nombre científico	Número CAS
Atracina	Aatrex®, Aatram®, Atratol® y Gesaprim®	6-Cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-2,4-diamina-1,3,5-triazina	1912-24-9
Alacloro	Alochlor®, Lasagrin®, Lazo®, Metachlor®, Pillarzo®	2-Cloro-N-(2,6-dietilfenil)-N-(metoximetil)acetamida	15972-60-8
Aldrina	Aldrec®, Aldrex®, Drinox®, Octalene®, Seedrin®	(1 α ,4 α ,4 $\alpha\beta$,5 α ,8 α ,8 $\alpha\beta$)-1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4:5,8-dimetanonaftaleno	309-00-2
Dieldrina	Alvit®, Dieldrix®, Octalox®, Quintox®; Red Shield®	(1aR,2R,2aS,3S,6R,6aR,7S,7aS)-rel-3,4,5,6,9,9-hexacloro-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octahidro-2,7:3,6-dimetanonaft[2,3-b]oxireno	60-57-1
Endrina	Endrex®, Endricol®, Hexadrin®, Mendrin®; Oktanex®	(1aR,2R,2aR,3R,6S,6aS,7S,7aS)-rel-3,4,5,6,9,9-hexacloro-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octahidro-2,7:3,6-dimetanonaft[2,3-b]oxireno	72-20-8

4.2. ATRACINA.

La atracina pertenece al grupo de los pesticidas derivados de la triacina y se usa como **herbicida** para destruir las hierbas de hoja ancha y maleza en tierras dedicadas a distintos tipos de cultivo. Es un compuesto moderadamente soluble en agua pero su solubilidad aumenta en disolventes orgánicos. En 1997 se emplearon más de treinta y siete mil toneladas de este herbicida en los Estados Unidos [2].

La atracina llega al **medioambiente** principalmente debido a su aplicación como herbicida y, una vez en él, sigue el mismo ciclo que ya se ha comentado para el DDT, esto es, por escorrentía pasa del suelo al agua y por volatilización, desde el suelo o el agua, a la atmósfera y, en ella, puede ser arrastrada de nuevo por la lluvia o por la deposición de partículas en el suelo o

en el agua, cerrando así un ciclo que se puede repetir varias veces. Ciclo que facilita su transporte a distancias muy alejadas del lugar de aplicación.

Las principales vías de **exposición** a la atracina son a través del aire y del agua. El sistema reproductor es el principal afectado por la toxicidad de este compuesto, además también afecta al desarrollo del organismo. En cuanto a su actividad como compuesto cancerígeno, existen pocos estudios al respecto, pero se ha observado una posible relación entre la exposición a la atracina y el aumento del riesgo de desarrollo de un tipo de cáncer, el linfoma no-Hodgkin. En animales causa daños en el hígado, riñón y corazón; por lo que es probable que en el hombre cause estos mismos efectos. En ratas se ha observado un aumento en el riesgo de desarrollar cáncer de mama [2]. Por otro lado, la IARC [3] considera que no hay evidencias suficientes como para considerar a la atracina como **cancerígeno** en humanos pero que existen suficientes evidencias para calificarla como tal **en animales**.

La EPA ha establecido un **límite de 0.003 mg** de atracina por litro de agua potable [4]. Por otro lado, la atracina ha sido incluida en la lista de sustancias prioritarias en el campo de la política de aguas de la Comisión Europea (CE), que incluye sustancias prioritarias peligrosas o dañinas [5].

Debido a que se trata de un pesticida ampliamente utilizado, se detecta frecuentemente en sedimentos [6] y suelos [7]; aguas subterráneas y superficiales [8-10]. Uno de los procesos de transformación que la atracina puede sufrir en el medioambiente es la **fotodegradación**. Se han publicado diversos trabajos sobre la fotodegradación de triazinas en distintas condiciones [11-31].

Los estudios que se han llevado a cabo mediante **fotólisis directa** en disolución se muestran resumidos en la tabla II.5, se han marcado en negrita los estudios en agua.

Por otra parte, también se ha estudiado la fotodegradación de este compuesto empleando métodos de oxidación avanzados (Advanced Oxidation Processes, AOPs). En estos casos, normalmente se emplean catalizadores como el dióxido de titanio [22-26,28]; polioxometalatos ($\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$) [22]; sales de hierro [23-26]; combinaciones de dióxido de titanio con peróxido de hidrógeno [26,27], de cloruro férrico con peróxido de hidrógeno [25,26,27] y de iones de hierro con dióxido de titanio [24]; y ozonización [28,29]. Chan y Chu [30] y Xiaochen y colab. [31] estudiaron la fotodegradación de este compuesto en la superficie del suelo, ambos concluyeron que la destrucción fotolítica de la atracina es un proceso útil para descontaminar suelos.

En algunos de estos trabajos se han propuesto los mecanismos de fotodegradación de la atracina en función de los fotoproductos detectados.

Tabla II.5. Estudios de fotodegradación de la atracina: condiciones y resultados.

Ref.	Disolvente y concentración	Fuente de irradiación	Extracción y determinación	Observaciones
[11]	Metanol y <i>n</i> -butanol (21 µg/mL)	300 nm	(Cromatografía en capa fina y columna) (GC-FID)	La velocidad de fotodegradación depende del sustituyente halógeno, siguiendo el orden I>Br>Cl>F.
[12]	Agua (30 µg/mL)	300 nm	(LC-Detector UV)	En presencia de agentes tensioactivos.
[13]	Agua natural (1.12 µg/mL)	UV, luz solar natural	(HPLC-Detector UV)	La adición de sales de hierro incrementa la velocidad de fotodegradación.
[14]	Agua ultra-pura (adición: 6.45 µg/mL)	Simulador de radiación solar	Análisis directo (HPLC-Detector UV)	Decloración e hidroxilación: principales vías de fotodegradación directa de la atracina. También se ha observado de-alquilación.
[15]	Agua ultra-pura y agua de río (10 µg/mL)	UV-VIS	Análisis directo (HPLC-Detector UV)	La degradación de la atracina parece ser más eficiente a pH básico, y más lenta en agua natural.
[16]	Agua destilada y agua de río y de lago (10 µg/mL)	λ>290 nm	Análisis directo (LC-Detector UV); SPE, elución con metanol, filtrado y análisis (FIA-MS; FIA-MS-MS)	El uso de peróxido de hidrógeno en combinación con radiación UV acelera la fotodegradación. Fotoproductos de decloración e hidroxilación.
[17]	Diclorometano (5000 µg/mL)	254 nm	(GC-FID)	Velocidad de fotodegradación de 20.5 µg/h.
[18]	Agua destilada (10.75 µg/mL)	254 nm	(HPLC-Detector UV) (GC-MS)	Fotoproductos detectados: 2-hidroxiatracina y productos de de-alquilación de los grupos amino.
[19]	Diclorometano (5000 µg/mL)	254 nm	(GC-MS) (GC-FID)	Compiten dos procesos: sustitución del átomo de cloro y eliminación del grupo etil-amino o del isopropil-amino. Formación de dímeros.
[20]	Agua de río, mar y subterránea (adición: 5 µg/mL)	Luz solar natural	LLE acetonitrilo:diclorometano (1:1), concentración, disolución con acetona (GC-NPD) (GC-MS)	Se produce la fotodegradación de este tipo de herbicidas en presencia de radiación solar natural.
[21]	Diclorometano (5.0 mg/mL)	254 nm	(GC-MS) (GC-FID)	El proceso más significativo es la pérdida, parcial o completa, de las cadenas laterales.

En la figura II.12 se muestran los fotoproductos detectados hasta ahora en todos los trabajos de fotodegradación en agua en los que no se ha empleado ningún fotocatalizador. Como puede verse en la figura, los principales fotoproductos identificados en la fotodegradación de este herbicida se generan mediante de-alkilación (pérdida del etilo o del isopropilo enlazado al grupo amino); hidroxilación (substitución del átomo de cloro por un grupo hidroxilo) y posterior de-alkilación.

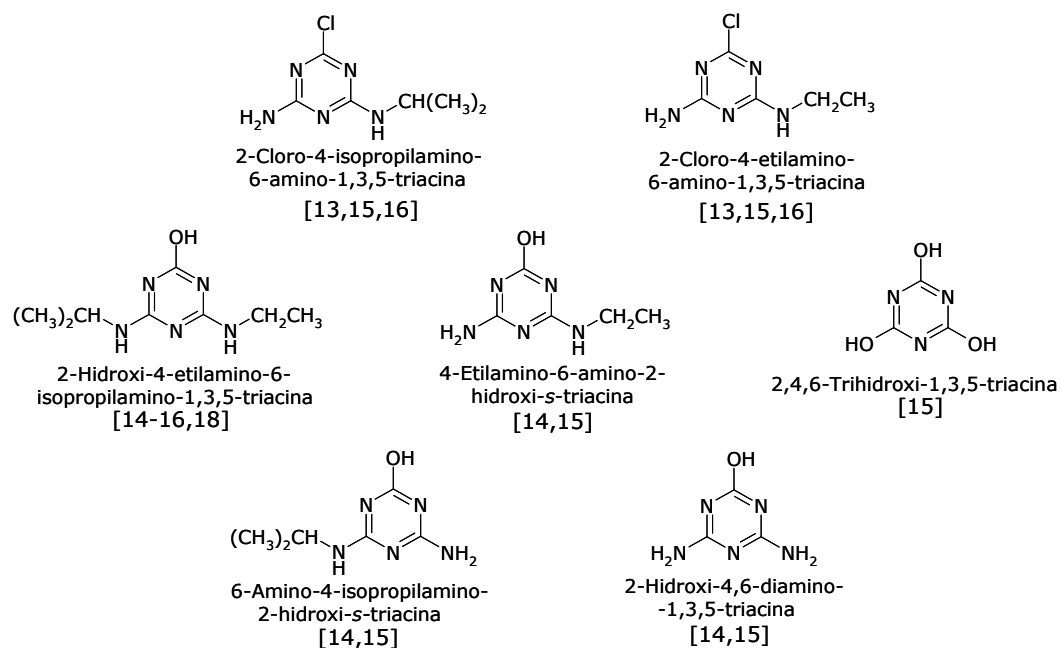


Figura II.12. Fotoproductos detectados en la fotodegradación de la atracina.

4.3. ALACLORO.

El alacloro es un **herbicida** de tipo cloroacetamida. Se usa para el control de pre- y post-emergencia temprana de malas hierbas anuales y de hoja ancha en distintos cultivos.

Posee una toxicidad aguda baja, pero la exposición repetida al mismo a niveles por encima del MCL (máximo nivel de concentración permisible de un contaminante en agua) (0.002 mg/L) puede causar daños en el hígado, riñón, bazo, mucosa nasal, ojos, e incluso la formación de tumores [32,33]. La Comisión Europea lo ha incluido en el 2001 en la **lista de sustancias prioritarias** [5].

El alacloro llega al medioambiente principalmente mediante procesos que tienen que ver con su manufactura y su uso. La EPA ha detectado concentraciones de alacloro en aguas subterráneas por encima del MCL [33]. Así, el alacloro ha sido detectado en aguas superficiales y subterráneas [9,34,35] y suelos [7,36]. La disipación de este compuesto en el medioambiente se produce mediante **volatilización, fotodegradación y biodegradación** [37,38].

En el suelo, el alacloro es transformado principalmente por biodegradación y fotodegradación, aunque este último proceso es menos importante ya que sólo se produce en la superficie. La movilidad de este compuesto en el suelo es de alta a media y su adsorción al mismo aumenta con su contenido en materia orgánica. Desde el suelo, además, puede evaporarse y pasar a la atmósfera. En el agua, **la fotólisis y la biodegradación** son los principales procesos causantes de la disminución de la concentración de este compuesto en este medio [33].

La **fotodegradación** de este pesticida ha sido estudiada en diversas condiciones (ver tabla II.6) [12,24,25,39-47], mediante fotólisis directa [40] o empleando fotocatalizadores [24,25,41-45]. La tabla muestra un resumen de todos los estudios de fotodegradación del alacloro, debido a que existen muy pocos trabajos de fotólisis directa, se han incluido los estudios de fotocatalisis.

Somich y colab. [39] analizaron separadamente los efectos de la fotólisis acuosa y la ozonización del alacloro en suelo y observaron que los dos procesos juegan un papel importante en su eliminación.

Hogenboom y colab. [40] estudiaron detalladamente los productos de **fotólisis directa en agua** del alacloro. Para ello han empleado como técnica de extracción la extracción en fase sólida (SPE) y distintas técnicas de detección. Los fotoproductos detectados por estos investigadores se muestran en la figura II.13.

Wong y Chu [41] y Chu y Wong [43] observaron que la velocidad de fotodegradación del alacloro es más rápida en presencia de dióxido de titanio y, a su vez, más rápida si se añade peróxido de hidrógeno al medio [41]. Ryu y colab. [44] también estudiaron el efecto del dióxido de titanio como catalizador. Analizaron el efecto de parámetros tales como: condiciones de síntesis del dióxido de titanio; espesor de la película de dióxido de titanio y cantidad de ion férrico añadida. Sus resultados muestran que la eficiencia de desaparición del alacloro aumenta cuando se combina $Fe^{3+}/UV/TiO_2$ y coinciden con los de Kim y colab. [45] e Hincapié y colab. [24]. Otros autores investigaron el efecto que las combinaciones peroxodisulfato/dióxido de titanio/UV [25] y UV/ $Fe(II)$ -citrato/ H_2O_2 [47] tienen sobre la velocidad de fotodegradación de este compuesto.

Tabla II.6. Estudios de fotodegradación del alacloro en agua: condiciones y resultados (en negrita se muestra el estudio de fotólisis directa en agua).

Ref.	Disolvente y concentración	Fuente de irradiación	Extracción y determinación	Observaciones
[12]	Agua (30 µg/mL)	300 nm	(LC-Detector UV)	En presencia de agentes tensioactivos.
[24]	Agua (50 µg/mL)	Luz solar natural	(HPLC-Detector UV)	En presencia de hierro en muy bajas concentraciones la fotodegradación es más eficiente que usando TiO ₂ .
[25]	Agua (50 µg/mL)	Luz solar natural	(HPLC-Detector UV)	Uso de foto-Fenton o peroxidisulfato-TiO ₂ .
[40]	Agua ultra-pura (10-100 µg/mL)	254 nm	SPE (GC-MS; LC-MS-MS; LC-oaTOFMS)	Identificaron una serie de fotoproductos en agua. (Único trabajo de fotólisis directa en agua).
[41-43]	Agua ultra-pura (6 µg/mL)	254 nm, 300 nm, 350 nm	(HPLC-Detector UV) (LC-MS)	Uso de catalizador: TiO ₂ y H ₂ O ₂ . La presencia del TiO ₂ aumenta la velocidad de fotodegradación, lo mismo sucede con la combinación TiO ₂ +H ₂ O ₂ . Cuando se emplea radiación de 254 nm, el proceso predominante es la fotólisis directa.
[44,45]	Agua (5 µg/mL)	UV, 375 nm	(GC-MS)	Uso de TiO ₂ inmovilizado en la superficie del vidrio. La velocidad de fotodegradación es mayor empleando el sistema Fe ³⁺ /UV/TiO ₂ . En ausencia de TiO ₂ , al aumentar la concentración de Fe ³⁺ , aumenta la eficiencia de la fotodegradación.
[46]	Agua de humedales, ultra-pura y ultra-pura con ácidos fúlvicos (1.3 µg/mL)	Simulador de luz solar	(HPLC) (GC-ECD)	Evaluaron el papel del nitrato, DOM ¹ y del hierro en la fotodegradación del alacloro y su posible actuación como fotosensibilizadores.
[47]	Agua (10 µg/mL)	λ>300 nm	(HPLC-Detector UV); Extracción (diclorometano), secado, concentración (GC-MS)	Se investigó la fotodegradación del alacloro en disolución acuosa en un sistema UV/Fe(II)-citrato/H ₂ O ₂ . Degradación completa en 10 min. Identificaron distintos fotoproductos.

¹DOM (Dissolved Organic Matter): La materia orgánica disuelta puede afectar a la fotodegradación de los compuestos orgánicos ya que puede absorber radiación; actuar como un fotosensibilizador o inductor; o como agentes quelantes ("scavenger", secuestran o neutralizan) de los intermedios de reacción.

Los principales mecanismos de fotodegradación propuestos para el alacloro, en las distintas condiciones antes mencionadas, son: **decoloración** [41,43,44,47]; **hidroxilación**

[41,43-45,47]; **ciclación** [41]; **dealquilación** [41,44,45]; **rotura del enlace C-O** [41,43-45,47] y **dehidrogenación** con formación de un doble enlace carbono-carbono en una de las cadenas alquiladas del alacloro [47].

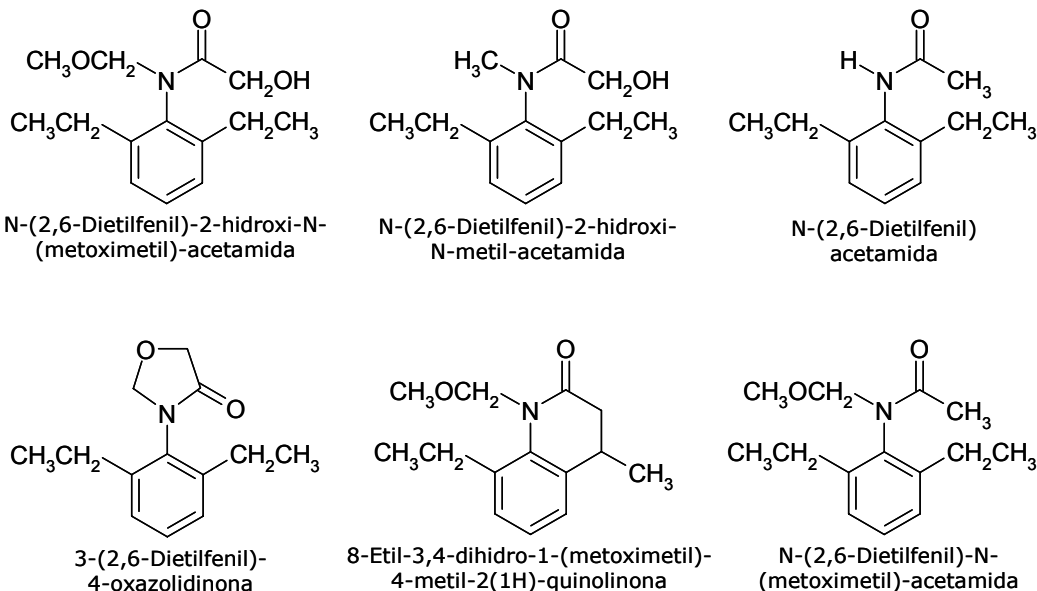


Figura II.13. Fotoproductos identificados en la fotólisis directa del alacloro.

4.4. PESTICIDAS CICLODIENO CLORADOS: ALDRINA, DIELDRINA Y ENDRINA.

La **aldrina** es un **plaguicida** utilizado en la lucha contra los insectos de suelo, normalmente se emplea para la protección de diversos cultivos y el control de plagas e insectos vectores de enfermedades [48]. La aldrina se metaboliza fácilmente a dieldrina tanto en las plantas como en los animales. Se enlaza fuertemente a las partículas del suelo y es muy resistente a la lixiviación hacia el agua freática. La **volatilización** es un mecanismo importante de eliminación del suelo. Debido a su carácter persistente y a su hidrofobia, se sabe que la aldrina se **bioconcentra**, fundamentalmente en forma de sus productos de conversión. Su **uso** está **prohibido** en numerosos países como Finlandia, Suiza y rigurosamente limitado en otros como Estados Unidos y en la Unión Europea. La aldrina es **tóxica** para el ser humano y la exposición ocupacional a la misma (junto con dieldrina y endrina) se ha relacionado con un **aumento significativo del cáncer hepático y biliar**, aunque el estudio tuvo muchas limitaciones [49].

La **dieldrina** se ha utilizado en la agricultura en la lucha contra los insectos de suelo y contra varios insectos vectores de enfermedades, pero este último uso se ha prohibido en diversos países debido a los diversos problemas ecológicos y de salud humana que genera. También se aplica para proteger estructuras de madera del ataque de termitas [48]. La dieldrina presenta **propiedades muy similares a la aldrina** y también ha sido **prohibida o restringida** en diferentes países. Debido a que es el producto en el que se transforma fácilmente la aldrina en el medioambiente, las concentraciones detectadas se deben, probablemente, a la concentración total de ambos compuestos [49].

La **endrina** es un **insecticida** foliar y se ha usado también como **rodenticida**. Los animales lo metabolizan con rapidez y no lo acumulan en el tejido lipídico en la misma medida que otros compuestos con estructuras semejantes. Se puede incorporar a la atmósfera por volatilización y contaminar las aguas superficiales por escorrentía del suelo. Su uso también está **prohibido o restringido** en diferentes países [49].

Estos tres pesticidas han sido detectados en ríos [10,50,51], suelos y sedimentos [50,52]; y dieldrina y endrina, en animales [53]. Además se han detectado residuos de estos compuestos, junto con otros pesticidas, en suero y otras muestras biológicas [54-56] como resultado de su bioacumulación.

El objetivo de la Directiva 76/464/EEC [57], sobre la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas descargadas en el medioambiente acuático, es la regulación de la contaminación potencial del agua por miles de compuestos químicos. Con este objetivo introduce el concepto de **Lista I** y **Lista II de sustancias**. El propósito de la Directiva es **eliminar la contaminación** producida por las sustancias incluidas en la **Lista I** y **reducir** la contaminación debida a sustancias de la **Lista II**. La Lista I incluida en la Directiva, contiene familias de compuestos, entre ellas, compuestos organohalogenados. Aldrina, dieldrina y endrina son sustancias que podrían pertenecer a la Lista I y que han sido reguladas por una Directiva específica (Directiva 88/347/EEC [58]). En ella se establece el **valor límite para la emisión de estos compuestos** en las plantas de producción de los mismos, en 2 µg/L de agua descargada. Además marca unos valores objetivo para mejorar la calidad de las aguas de 10 ng/L para aldrina y dieldrina y de 5 ng/L para endrina. En la actualidad existe una Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo [59] en cuyo anexo I figuran las Normas de Calidad Ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias y otros contaminantes, donde se establece una **concentración media anual admisible** de la suma de aldrina, dieldrina y endrina (e isodrina) de **0.010 µg/L** para las aguas superficiales continentales.

Pero una vez que residuos de estos pesticidas alcanzan el medioambiente, es importante conocer los posibles mecanismos de degradación que pueden sufrir en el mismo. Entre los

diferentes procesos de transformación, la **fotodegradación** es un factor importante que influye en el destino de los pesticidas [60]. Varios autores han estudiado la fotodescomposición de estos tres insecticidas en distintas condiciones y sus resultados se muestran resumidos en la tabla II.7.

Tabla II.7. Estudios de fotodegradación de los pesticidas ciclodieno clorados.

Ref.	Matriz	Fuente de irradiación	Extracción y determinación	Observaciones
[61]	Platos de gel de sílice	Luz solar natural	Desarrollo con disolvente y radioautografía	Uso de pesticidas marcados isotópicamente. En presencia de compuestos fotosensibilizadores.
[62]	Hojas de judía (10 µg/mL)	Luz solar natural	Extracción con éter, cromatografía en capa fina.	Uso de pesticidas marcados isotópicamente. En presencia de compuestos fotosensibilizadores.
[63]	Hexano y ciclohexano (3-89 mg/mL endrina)	254 nm, 300 nm, 360 nm	(GC-ECD) (GC-FID) (GC-MS)	El principal fotoproducto de la endrina se genera por la sustitución de un átomo de cloro por un átomo de hidrógeno.
[64]	Dieldrin estado sólido, en acetato de etilo	UV	(GC-ECD)	En estado sólido, el principal fotoproducto se origina por reducción del doble enlace C=C. En disolución, también se degrada por dechloración reductiva y oxidación.
[65]	Dieldrin en estado sólido	UV	Cromatografía en columna	El principal fotoproducto se origina por la reducción del grupo cetona.
[66]	Agua (7 µg/mL aldrina)	Luz solar natural	Extracción, centrifugación (HPLC-Detector UV) (GC-ECD)	Las algas aceleran la fotodegradación de la aldrina en agua. Aunque la concentración de algas en el medio acuático natural es demasiado baja como para que este efecto sea apreciable, siendo mucho más importante, entonces, la fotólisis directa.
[67]	Agua destilada (35 µg/L aldrina)	360 nm, luz solar natural	LLE con hexano (GC-FID) (GC-ECD)	Fotodegradación en presencia de H ₂ O ₂ , que acelera la fotodegradación. Principales fotoproductos: dieldrina y otro obtenido mediante fotoisomerización.
[68]	Agua (5 µg/L aldrina)	Luz solar natural y concentrada (concentrador parabólico)	Filtrado, LLE (cloruro de metileno), concentración (GC-ECD) (GC-MS)	Fotocatálisis con TiO ₂ y H ₂ O ₂ . La combinación de ambos mejora la fotodegradación. Fotoproductos: dieldrina, hidroxidieldrina y clordeno
[69]	Adsorbentes (1.17 y 2.00 mg/g aldrina)	UV	Filtrado, extracción con diclorometano, concentración, derivatización (GC-MS)	Degradación de la aldrina adsorbida en Na-montmorillonita (un mineral) y carbón activado, empleando el reactivo de Fenton, UV/Fenton, UV/H ₂ O ₂ , UV/Fe ²⁺ (AOPs). UV/Fenton técnica más efectiva.

Como puede verse en la tabla II.7, algunos autores analizaron el efecto que distintos compuestos **fotosensibilizadores** provocan en la velocidad de fotodegradación de estos insecticidas [61,62]. También se ha estudiado su **fotodegradación en estado sólido** [64,65], pero en estas condiciones no se ha identificado más de un fotoproducto.

Zepp y Schlotzhauer [66] analizaron la influencia que el **contenido en algas** del agua y la luz solar tienen en la velocidad de fotodegradación de una serie de pesticidas, entre ellos la aldrina, y concluyeron que las transformaciones inducidas por la luz en presencia de algas tienen muy poca influencia en la concentración de pesticidas en lagos y ríos y que procesos que compiten con éste, como la **fotólisis directa**, son mucho más rápidos.

Draper y Crosby [67] investigaron la efectividad de la **combinación de peróxido de hidrógeno con radiación solar** para eliminar contaminantes del agua. Sus resultados muestran que la velocidad de fotodegradación de la aldrina es más rápida en presencia de peróxido de hidrógeno y que la aldrina, en estas condiciones, se transforma en dieldrina y fotoaldrina.

Bandala y colab. [68] estudiaron la fotodegradación de la aldrina empleando **dióxido de titanio** como catalizador. También investigaron el efecto de la adición de peróxido de hidrógeno y concluyeron que ésta mejora la velocidad de fotodegradación de la aldrina. Identificaron tres fotoproductos, entre ellos, dieldrina.

Kusvuran y Erbatur [69] analizaron la degradación de la aldrina adsorbida en Na-montmorillonita (un mineral) y carbón activado, empleando el reactivo de Fenton, UV/Fenton, UV/H₂O₂ y UV/Fe²⁺ (AOPs).

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] **Pesticide Remediation in soils and water.** Ed. P. C. Kearney, T. Roberts. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, England (1998) 308.
- [2] **Toxicological Profile for Atrazine.** Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) 2003.
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp153.html>
- [3] **International Agency for Research on Cancer (IARC). World Health Organization (WHO).** IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Volume 73: Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in the rodents and some other substances (1999).
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol73/volume73.pdf>
- [4] **United States Environmental Protection Agency (US-EPA).** EPA 816-F-03-016, EPA National Primary Drinking Water Standards (2003).
<http://www.epa.gov/safewater/consumer/pdf/mcl.pdf>
- [5] **Decisión Nº 2455/2001/EC del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de Noviembre de 2001 por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.** Comisión Europea. *Diario Oficial de la Comunidades Europeas*. L331/1-5.
http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/es/oj/2001/l_331/l_33120011215es00010005.pdf
- [6] V. Lopez-Avila, R. A. Hites. Organic compounds in an industrial wastewater. Their transport into sediments. *Environmental Science and Technology*, 14 (1980) 1383-1390.
- [7] C. Gonçalves, M. F. Alpendurada. Assessment of pesticide contamination in soil samples from an intensive horticulture area, using ultrasonic extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, 65 (2005) 1179-1189.
- [8] V. Salvadó, X. D. Quintana, M. Hidalgo. Monitoring of nutrients, pesticides, and metals in waters, sediments, and fish of a wetland. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 51 (2006) 377-386.
- [9] D. A. Lambropoulou, V. A. Sakkas, D. G. Hela, T. A. Albanis. Application of solid-phase microextraction in the monitoring of priority pesticides in the Kalamas River (N.W. Greece). *Journal of Chromatography A*, 963 (2002) 107-116.
- [10] A. Claver, P. Ormad, L. Rodríguez, J. L. Ovelleiro. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere*, 64 (2006) 1437-1443.
- [11] L. O. Ruzo, M. J. Zabik, R. D. Schuetz. Photochemistry of bioactive compounds. Kinetics of selected s-triazines in solution. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 21 (1973) 1047-1079.

- [12] F. S. Tanaka, R. G. Wien, E. R. Mansager. Survey for surfactant effects on the photodegradation of herbicides in aqueous media. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29 (1981) 227-230.
- [13] R. A. Larson, M. B. Schlauch, K. A. Marley. Ferric ion promoted photodecomposition of triazines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39 (1991) 2057-2062.
- [14] A. Torrents, B. G. Anderson, S. Bilbouljian, W. E. Johnson, C. J. Hapeman. Atrazine photolysis: Mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxyl radical processes and the influence of dissolved organic carbon from Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology*, 31 (1997) 1476-1482.
- [15] V. Héquet, C. González, P. Le Cloirec. Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach. *Water Research*, 35 (2001) 4253-4260.
- [16] E. Evgenidou, K. Fytianos. Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (2002) 6423-6427.
- [17] K. Lányi, Z. Dinya. Gas chromatographic method for studying the rate of photodegradation of some nitrogen-containing pesticides. *Chromatographia Supplement*, 56 (2002) S-149-S-153.
- [18] M. E. D. G. Azenha, H. D. Burrows, M. Canle L., R. Coimbra, M. I. Fernández, M. V. García, M. A. Peiteado, J. A. Santaballa. Kinetics and mechanistic aspects of the direct photodegradation of atrazine, atraton, ametryn and 2-hydroxyatrazine by 254 nm light in aqueous solutions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 16 (2003) 498-503.
- [19] K. Lányi, Z. Dinya. Photodegradation study of some triazine-type herbicides. *Microchemical Journal*, 75 (2003) 1-14.
- [20] S. Navarro, N. Vela, M. J. Jiménez, G. Navarro. Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Science of the Total Environment*, 329 (2004) 87-97.
- [21] K. Lányi, Z. Dinya. Photodegradation study assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides. *Microchemical Journal*, 80 (2005) 79-87.
- [22] I. Texier, J. Ouazzani, J. Delaire, C. Giannotti. Study of the mechanisms of the photodegradation of atrazine in the presence of two photocatalysts: TiO₂ and Na₄W₁₀O₃₂. *Tetrahedron*, 55 (1999) 3401-3412.
- [23] H. Krýsová, J. Jirkovský, J. Krýsa, G. Mailhot, M. Bolte. Comparative kinetic study of atrazine photodegradation in aqueous Fe(ClO₄)₃ solutions and TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (2003) 1-12.
- [24] M. Hincapié, M. I. Maldonado, I. Oller, W. Gernjak, J. A. Sánchez-Pérez, M. M. Ballesteros, S. Malato. Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. *Catalysis Today*, 101 (2005) 203-210.

- [25] M. H. Pérez, G. Peñuela, M. I. Maldonado, O. Malato, P. Fernández-Ibáñez, I. Oller, W. Gernjak, S. Malato. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (2006) 272-281.
- [26]. L. Muszkat, M. Halmann, D. Raucher, L. Bir. Solar Photodegradation of xenobiotic contaminants in polluted well water. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 65 (1992) 409-417.
- [27] G. A. Peñuela, D. Barceló. Comparative photodegradation study of atrazine and desethylatrazine in water samples containing titanium dioxide/hydrogen peroxide and ferric chloride/hydrogen peroxide. *Journal of AOAC International*, 83 (2000) 53-60.
- [28] C. L. Bianchi, C. Pirola, V. Ragaini, E. Selli. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (2006) 131-138.
- [29] W. Chu, K. H. Chan, N. J. D. Graham. Enhancement of ozone oxidation and its associates processes in the presence of surfactant: Degradation of atrazine. *Chemosphere*, 64 (2006) 931-936.
- [30] K. H. Chan, W. Chu. Effect of humic acid on the photolysis of the pesticide atrazine in a surfactant-aided soil-washing system in acidic condition. *Water Research*, 39 (2005) 2154-2166.
- [31] F. Xiaozhen, L. Bo, G. Aijun. Dynamics of solar light photodegradation behavior of atrazine on soil surface. *Journal of Hazardous Materials*, B117 (2005) 75-79.
- [32] **World Health Organization (WHO)/Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO) Data Sheets on Pesticides**. Nº 86, Alachlor (1996).
http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest86_e.htm
- [33] **United States Environmental Protection Agency (US-EPA)**. Consumer Factsheet on: Alachlor. Ground Water and Drinking Water.
<http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/c-soc/alachlor.html>
- [34] A. Scheyer, S. Morville, P. Mirabel, M. Millet. Analysis of trace levels of pesticides in rainwater using SPME and GC-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384 (2006) 475-487.
- [35] T. A. Albanis, D. G. Hela, D. A. Lambropoulou, V. A. Sakkas. Gas chromatographic-mass spectrometric methodology using solid phase microextraction for the multiresidue determination of pesticides in surface waters (N.W. Greece). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 84 (2004) 1079-1092.
- [36] C. Sánchez-Brunete, B. Albero, J. L. Tadeo. Multiresidue determination of pesticides in soil by gas-chromatography-mass spectrometry detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (2004) 1445-1451.
- [37] A. Walker, P. A. Brown. The relative persistence in soil of five acetanilide herbicides. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 34 (1985) 143-149.

- [38] **World Health Organization (WHO)**. Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. *Health criteria and other supporting information* (1996).
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/alachlor.pdf
- [39] C. J. Somich, P. C. Kearney, M. T. Muldoon, S. Elsasser. Enhanced soil degradation of alachlor by treatment with ultraviolet light and ozone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 36 (1988) 1322-1326.
- [40] A. C. Hogenboom, W. M. A. Niessen, U. A. Th. Brinkman. Characterization of photodegradation products of alachlor in water by on-line solid-phase extraction liquid chromatography combined with tandem mass spectrometry and orthogonal-acceleration time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 14 (2000) 1914-1924.
- [41] C. C. Wong, W. Chu. The hydrogen peroxide-assisted photocatalytic degradation of alachlor in TiO₂ suspensions. *Environmental Science Technology*, 37 (2003) 2310-2316.
- [42] C. C. Wong, W. Chu. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere*, 50 (2003) 981-987.
- [43] W. Chu, C. C. Wong. Study of herbicide alachlor removal in a photocatalytic process through the examination of the reaction mechanism. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 5027-5031.
- [44] C. S. Ryu, M.-S. Kim, B.-W. Kim. Photodegradation of alachlor with the TiO₂ film immobilised on the glass tube in aqueous solution. *Chemosphere*, 53 (2003) 765-771.
- [45] M.-S. Kim, C. S. Ryu, B.-W. Kim. Effect of ferric ion added on photodegradation of alachlor in the presence of TiO₂ and UV radiation. *Water Research*, 39 (2005) 525-532.
- [46] P. L. Miller, Y.-P. Chin. Indirect photolysis promoted by natural and engineered wetland water constituents: processes leading to alachlor degradation. *Environmental Science Technology*, 39 (2005) 4454-4462.
- [47] H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko. Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180 (2006) 38-45.
- [48] **United States Environmental Protection Agency (US-EPA)**. Health effects support document for Aldrin/Dieldrin (2003).
http://www.epa.gov/ogwdw/ccl/pdfs/reg_determine1/support_cc1_aldrin-dieldrin_healtheffects.pdf
- [49] **Contaminantes orgánicos persistentes. Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (IPCS)** en el marco del **Programa Interinstitucional para la Gestión Racional de las Sustancias Químicas (IOMC)**. L. Ritter, K. Solomon, J. Forget, M. Stemeroff, C. O'Leary (1995).
<http://www.chem.unep.ch/pops/ritter/sp/ritters2.pdf>

- [50] R. Zhou, L. Zhu, K. Yang, Y. Chen. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China. *Journal of Hazardous Materials*, A137 (2006) 68-75.
- [51] I. Vassilakis, D. Tsipi, M. Scoullou. Determination of a variety of chemical classes of pesticides in surface and ground waters by off-line solid-phase extraction, gas chromatography with electron capture and nitrogen-phosphorus detection, and high-performance liquid chromatography with post-column derivatization and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 823 (1998) 49-58.
- [52] R. A. Doong, Y. C. Sun, P. L. Liao, K. P. Peng, S. C. Wu. Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan. *Chemosphere*, 48 (2002) 237-246.
- [53] D. A. Lambropoulou, I. K. Konstantinou, T. A. Albanis. Coupling of headspace solid phase microextraction for the determination of chlorinated pesticides in bird livers using gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 573-574 (2006) 223-230.
- [54] B. Botella, J. Crespo, A. Rivas, I. Cerrillo, M. F. Olea-Serrano, N. Olea. Exposure of women to organochlorine pesticides in Southern Spain. *Environmental Research*, 96 (2004) 34-40.
- [55] S. Cruz, C. Lino, M. I. Silveira. Evaluation of organochlorine pesticide residues in human serum from an urban and two rural populations in Portugal. *Science of the Total Environment*, 317 (2003) 23-35.
- [56] O. P. Luzardo, M. Goethals, M. Zumbado, E. E. Álvarez-León, F. Cabrera, L. Serraa-Majem, L. D. Boada. Increasing serum levels of non-DDT-derivative organochlorine pesticides in the younger population of the Canary Islands (Spain). *Science of the Total Environment*, 367 (2006) 129-138.
- [57] **Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community**. *Official Journal of the European Communities*, N° L129/23.
http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/76_464.pdf
- [58] **Council Directive 88/347/EEC of 16 Jun 1988 amending Annex II to Directive 86/280/ECC on limit values and quality objectives for discharges of certain dangerous substances included in List I of the Annex to Directive 76/464/ECC**. *Official Journal of the European Communities*, N° L158/35.
http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/88_347.pdf
- [59] **Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE**. 17 de Junio de 2006, Comisión de las Comunidades Europeas COM(2006) 397 final SEC(2006) 947. 2006/0129 (COD).
http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/es/com/2006/com2006_0397es01.pdf

- [60] I. K. Konstantinou, A. K. Zarkadis, T. A. Albanis. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions. *Journal of Environmental Quality*, 30 (2001) 121-130.
- [61] G. W. Ivie, J. E. Casida. Sensitized photodecomposition and photosensitizer activity of pesticide chemicals exposed to sunlight on silica gel chromatoplates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19 (1971) 405-409.
- [62] G. W. Ivie, J. E. Casida. Photosensitizers for the accelerated degradation of chlorinated cyclodienes and other insecticide chemicals exposed to sunlight on bean leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19 (1971) 410-416.
- [63] M. J. Zabik, R. D. Schuetz, W. L. Burton, B. E. Pape. Photochemistry of bioactive compounds. Studies of a major photolytic product of endrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19 (1971) 308-313.
- [64] W. R. Benson. Photolysis of solid and dissolved dieldrina. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19 (1971) 66-72.
- [65] P. Lombardo, I. H. Pomerantz, I. J. Egry. Identification of photoaldrin chlorohydrin as a photoalteration product of Dieldrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 20 (1972) 1278-1279.
- [66] R. G. Zepp, P. F. Schlotzhauer. Influence of algae on photolysis rates of chemicals in water. *Environmental Science and Technology*, 17 (1983) 462-468.
- [67] W. M. Draper, D. G. Crosby. Solar photooxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32 (1984) 231-237.
- [68] E. R. Bandala, S. Gelover, M. T. Leal, C. Arancibia-Bulnes, A. Jiménez, C. A. Estrada. Solar photocatalytic degradation of Aldrin. *Catalysis Today*, 76 (2002) 189-199.
- [69] E. Kusvuran, O. Erbatur. Degradation of aldrin in adsorbed system using advanced oxidation processes: comparison of the treatment methods. *Journal of Hazardous Materials*, 106B (2004) 115-125.

5. RETARDANTES DE LLAMA: ÉTERES DIFENILO POLIBROMADOS (PBDEs).

5.1. DEFINICIÓN, USOS Y CARACTERÍSTICAS.

Los éteres difenilo polibromados (**PBDEs**) son una clase de compuestos ampliamente empleados como aditivos cuya función es retardar la formación de las llamas en los materiales a los que se añaden. Los PBDEs tienen estructuras similares a los bifenilos policlorados (PCBs), pero con un átomo de oxígeno uniendo los dos anillos aromáticos, tal y como se muestra en la figura II.14.

El número teórico de congéneres es 209, en función del número de átomos de bromo y de las posiciones que ocupen en los anillos aromáticos, y la numeración es análoga al sistema IUPAC de nomenclatura de PCBs. Así, el número total de isómeros para mono-, di-, tri-, hasta decabromodifenil éteres es: 3, 12, 24, 42, 46, 42, 24, 12, 3 y 1, respectivamente.

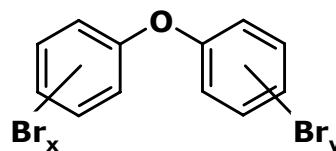


Figura II.14. Estructura general de los PBDEs.

En la práctica, a **nivel comercial**, no se utilizan todos los congéneres. Se sintetizan mediante bromación del éter de difenilo en determinadas condiciones y, como resultado, se obtienen mezclas de PBDEs con distinto grado de bromación. **Existen tres mezclas comerciales principales: DecaBDE, OctaBDE y PentaBDE**; siendo la más usada la DecaBDE (A lo largo de esta tesis se denominará, por ejemplo, **DecaBDE** a las mezclas comerciales, mientras que **DeBDE** se refiere al BDE con 10 átomos de bromo, BDE 209). Los porcentajes de cada BDE en estas mezclas se muestran en la tabla II.8 [1], entre paréntesis se indica el número de átomos de bromo.

Tabla II.8. Mezclas comerciales de los BDEs y composición.

Mezcla comercial	Proporción de BDE en la mezcla comercial (%)							
	TrBDE (3)	TeBDE (4)	PeBDE (5)	HxBDE (6)	HpBDE (7)	OBDE (8)	NBDE (9)	DeBDE (10)
DecaBDE							0.3-3	97-98
OctaBDE				10-12	43-44	31-35	9-11	0-1
PentaBDE	0-1	24-38	50-62	4-8				

Los **usos y aplicaciones** de las mezclas comerciales Penta-, Octa- y DecaBDE se muestran en la tabla II.9 [1].

Tabla II.9. Usos y aplicaciones de las principales mezclas comerciales de BDEs.

Resina/polímero/ sustrato	Aplicaciones (ejemplos)	Penta- BDE	Octa- BDE	Deca- BDE
ABS¹	Componentes moldeados (televisores, ordenadores, partes electrónicas)		+	
Resinas epoxi	Circuitos, recubrimientos protectores (ordenadores, interiores de barcos, componentes electrónicos)			+
Resinas fenólicas	Tableros de circuitos impresos	+		+
PAN²	Paneles, componentes eléctricos (paneles para ascensores y habitaciones, electrodomésticos)			+
PA³	Conectores eléctricos (Ordenadores, conectores, industria eléctrica, industria del automóvil, transporte)		+	+
PBT⁴	Conectores y componentes eléctricos (interruptores, fusibles, ordenadores, radios)		+	+
PE/XPE⁵	Cable eléctrico y alambre entrecruzado, espumas, barreras para la protección de la lluvia y humedad (cables, aparatos portátiles, instrumentos, automóviles, aplicaciones marinas, aislantes de calor)			+
PET⁶	Componentes eléctricos (bobinas, cajas)			+
PP⁷	Conductos y aparatos electrónicos (televisiones y otros aparatos electrónicos)			+
PS/HIPS⁸	Cajas de televisiones y electrodomésticos (cubiertas de televisiones, ordenadores, detectores de humo)		+	+
PVC⁹	Cables (cables, alfombras, láminas industriales)	+		+
PUR¹⁰	Materiales acolchados, embalajes, rellenos (muebles, paneles aislantes, imitaciones de madera, transporte)	+		
UPE¹¹	Recubrimientos y paneles de circuitos (equipo eléctrico, recubrimientos para plantas químicas, aplicaciones militares y marinas)	+		+
Gomas	Transporte (cintas transportadoras, tuberías recubiertas de aislante)	+		+
Pinturas/lacas	Recubrimientos (lacas industriales y marinas para la protección de contenedores)	+		+
Tejidos	Recubrimientos (Alfombras, asientos de automóviles, muebles y equipamiento de aviones, trenes)	+		+

¹Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno; ²Poliacrilonitrilo; ³Poliamida; ⁴Polibutilentereftalato; ⁵Polietileno/Polietileno halogenado; ⁶Polietilentereftalato; ⁷Polipropileno; ⁸Poliestireno/Poliestireno de alto impacto; ⁹Poli(cloruro de vinilo); ¹⁰Poliuretano; ¹¹Poliéster no saturado.

Los PBDEs comerciales son mezclas bastante estables con puntos de ebullición entre 310 y 425 °C y con bajas presiones de vapor. Son, además sustancias lipofílicas con baja solubilidad en agua, especialmente para los PBDEs con mayor número de átomos de bromo. [1].

La Convención de Estocolmo sobre **contaminantes orgánicos persistentes** (COPs; persistent organic pollutants POPs, en inglés) incluye la definición de los mismos: "compuestos que son detectados a largas distancias de sus fuentes" y "los datos de monitorización muestran que existe un transporte medioambiental" [2]. Así, el Ártico se ha convertido en una región de referencia para clasificar a los contaminantes como POPs. Varios BDEs han sido detectados en muestras medioambientales procedentes de zonas árticas, por lo que estos compuestos se consideran POPs [3].

5.2. TOXICIDAD Y LEGISLACIÓN.

La principal vía de **exposición** del hombre a los PBDEs es, probablemente, a través de la **dieta** [4]; aunque ésta también se puede producir a través de la piel (por contacto con tejidos que incluyan en su composición este tipo de compuestos) o por inhalación de los PBDEs volatilizados por el calentamiento de equipos electrónicos que los contengan [5]. Debido a su elevado uso, su persistencia y a su carácter hidrofóbico, (estas dos últimas características los hacen adecuados para **bioacumularse** en la cadena alimentaria) [6,7] existe una preocupación creciente sobre las **posibles consecuencias de la exposición a este tipo de compuestos**. Además estructuralmente son similares a PCBs, dibenzofuranos policlorados (PCDFs) y dibenzodioxinas policloradas (PCDDs), por lo que probablemente se comportarán como disruptores endocrinos, afectarán al desarrollo y, en algunos casos, es posible que sean agentes carcinogénicos [5,8].

El DecaBDE apenas se absorbe en el tracto intestinal de los mamíferos debido a su elevado peso molecular y, por tanto, tiene poca tendencia a bioacumularse. La PentaBDE se ha detectado en organismos vivos, sedimentos y muestras de fangos de aguas residuales. En general, las mezclas que contienen **BDEs con un número de átomos de bromo más bajo son más tóxicas, presentan mayor persistencia y poseen, también, mayor tendencia a bioacumularse**. Los datos disponibles sugieren que la toxicidad aguda de los PBDEs es baja y prácticamente no tienen propiedades irritantes. Tampoco se han observado signos de toxicidad subaguda y subcrónica. En los estudios de carcinogenicidad, DecaBDE (a dosis altas) provoca un incremento en la incidencia de adenomas y carcinomas en la glándula tiroidea de los ratones y en el hígado y páncreas de las ratas. Se han observado efectos tóxicos en fetos de ratón con dosis que no son tóxicas para la madre. También se han detectado efectos neurológicos en ratones después de una dosis oral relativamente baja [9].

En el hombre, la exposición ocupacional a estos compuestos provoca hipotiroidismo y un descenso en la velocidad de transmisión en las neuronas a nivel sensorial y motor. También, recientemente, se ha observado que estos compuestos provocan efectos neurotóxicos a niveles relativamente bajos [9].

Por otro lado, la **combustión** de los PBDEs puede generar productos altamente tóxicos como **dibenzofuranos y dibenzodioxinas polibromadas** [10-14].

Por todo ello, la Comunidad Europea los ha incluido en la **lista de sustancias prioritarias** en el campo de la política de aguas [15,16]. La Directiva 2002/95/CE en su artículo 4 establece que, a partir del 1 de Julio de 2006, los nuevos aparatos eléctricos y electrónicos no debían incorporar PBDEs [17]. Pero en 2005 una Decisión de la Comisión (2005/618/CE) [18] que considera la imposibilidad de conseguir, en algunos casos, la supresión total de este tipo de compuestos, afirma que deben tolerarse determinados valores de concentración. Así, esta Decisión establece un **valor máximo de concentración del 0.1%** en peso en materiales homogéneos.

5.3. DISTRIBUCIÓN Y DEGRADACIÓN EN EL MEDIOAMBIENTE.

Los PBDEs llegan al medioambiente una vez que los productos que los contienen son desechados, en vertederos o plantas incineradoras. Desde los ochenta, se han llevado a cabo varios estudios para evaluar la presencia de PBDEs en distintos tipos de muestras. De hecho, estos compuestos se han detectado en muestras medioambientales en una proporción que generalmente coincide con la composición de la mezcla comercial PentaBDE [19,20]. Estas muestras medioambientales incluyen: **aguas** (hasta 920 µg/L, BDE 209 [21]) [21-23], **aire** (hasta 70 ng/m³, BDE 209 [24]) [24-27], **suelos** (hasta 590 ng/g peso seco, BDE 99 [30]) [28-30], **sedimentos** (hasta 898 ng/g peso seco, BDE 99 [31]) [28,31-34], muestras de origen **animal** (hasta 13000 ng/g peso lípido, BDE 99 en lombrices [30]) [23,28,30,35-38]. También se han detectado PBDEs en **alimentos** (hasta 3078 pg/g, ΣBDEs en pescados; 679 pg/g en queso y 1373 pg/g en carne de origen porcino) [39]; en distintas **muestras de origen humano** (hasta 9630 ng/g peso lípido, ΣBDEs en tejido adiposo [46]) [35,40-47] y en **cenizas** (hasta 1200 ng/g peso seco, PentaBDE) [48].

Los PBDEs se **degradan** lentamente en el medioambiente y el principal mecanismo de degradación es la debromación. Por otro lado, tal y como ya se ha comentado, la bioacumulación de PBDEs con un bajo contenido en bromo es mayor que para los compuestos más bromados, [49]. En conclusión, la debromación de DeBDE puede conducir, por tanto, a la formación de congéneres con mayor toxicidad y más biodisponibles. Otros BDEs detectados en mayor

proporción en muestras medioambientales son los componentes de la mezcla comercial PentaBDE; y estos son los congéneres dominantes encontrados en distintas muestras de origen animal [8].

La **PentaBDE** contiene éteres de tetra-, penta- y hexabromodifenilo [1], principalmente: 2,2',4,4'-tetrabromodifenil éter (BDE 47); 2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter (BDE 99); 2,2',4,4',6-pentabromodifenil éter (BDE 100); 2,2',4,4',5,5'-hexabromodifenil éter (BDE 153); 2,2',4,4',5,6'-hexabromodifenil éter (BDE 154) (ver tabla II.8); que son los BDEs que se van a considerar en este trabajo (tabla II.10) y cuyas estructuras se muestran en la figura II.15.

Tabla II.10. Principales componentes de la mezcla comercial PentaBDE.

Nombres comerciales	Compuestos	Fórmula molecular	Nombre científico	Número CAS
	BDE 47	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	2,2',4,4'-Tetrabromodifenil éter	5436-43-1
PentaBDE, Bromkal 70, Great Lakes DE 71, Pentabromprop	BDE 100	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	2,2',4,4',6-Pentabromodifenil éter	189084-64-8
	BDE 99	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	2,2',4,4',5-Pentabromodifenil éter	60348-60-9
	BDE 154	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodifenil éter	207122-15-4
	BDE 153	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodifenil éter	68631-49-2

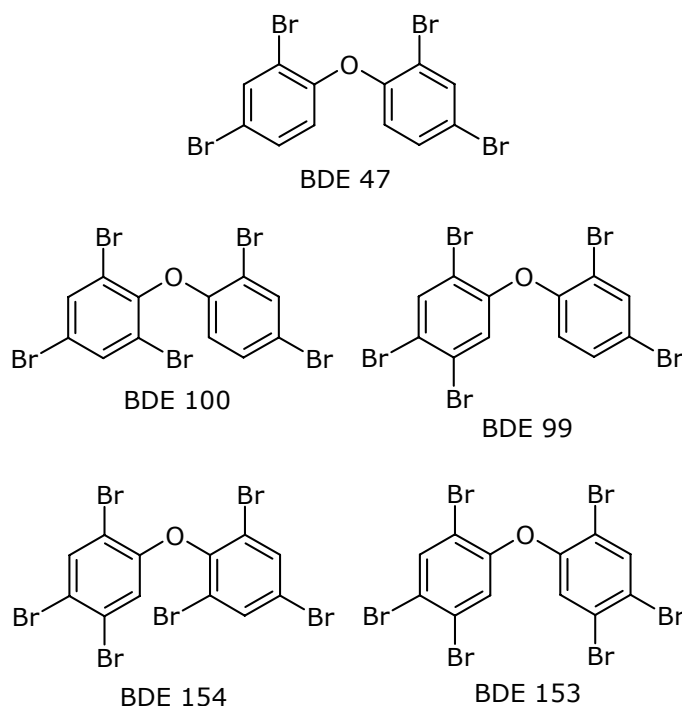


Figura II.15. Estructuras de los retardantes de llama estudiados.

Para evaluar el **destino medioambiental** de los PBDEs se debe considerar la influencia de factores abióticos y bióticos. Existen pocos datos al respecto, pero éstos sugieren que la biodegradación no es un mecanismo de degradación importante [50], y que la fotodegradación si parece jugar un papel significativo y está implicada en la eliminación de estos compuestos de agua, suelos y plantas. Por tanto, es muy importante conocer el **comportamiento fotoquímico** de los PBDEs.

La **fotólisis** es un mecanismo potencial de transformación abiótica de los PBDEs en el medioambiente y ha sido estudiada en una variedad de condiciones [20,51-63] (ver tabla II.11). Sin embargo, en muchos casos, la información acerca de la identidad y estructura de los congéneres específicos que se forman es muy limitada.

Varios autores han investigado la **fotodegradación** de congéneres individuales, principalmente decabromodifenil éter (DeBDE) [20,51-54,60,61,63]. La mayoría de los trabajos se han realizado en diversos **disolventes orgánicos y mezclas** [20,51-55,58-60,62,63] y **solamente uno en agua** [62]. Söderström y colab. [60] estudiaron la fotodegradación de DeBDE en **diferentes matrices** (tolueno, gel de sílice, arena, suelo y sedimento) empleando radiación UV y radiación solar. En sus estudios observaron la formación de BDEs con menor grado de bromación que el BDE de partida, pero también detectaron la formación de dibenzofuranos polibromados (PBDFs) en alguna de las muestras analizadas.

Por otro lado, existen muy pocos estudios en los que se haya investigado el comportamiento fotoquímico de otros congéneres. Rayne y colab. [55] investigaron el **comportamiento fotoquímico del 4,4'-diBDE** en disolventes orgánicos y una mezcla de agua y acetonitrilo (1:1); este BDE se transforma en BDE 3 por debromación reductiva y en difeniléter. Peterman y colab. [57] estudiaron brevemente la fotodegradación con luz solar de **39 PBDEs en lípidos**. Eriksson y colab. [58] investigaron la velocidad de fotodegradación de **quince PBDEs en metanol, tetrahidrofurano y una mezcla metanol/agua**. Observaron que la velocidad de descomposición de los PBDEs parece ser dependiente del grado de bromación, de modo que los BDEs que contengan menor número de átomos de bromo se fotodegradan más lentamente que los que tienen un número mayor. Recientemente, Rayne y colab. [62] estudiaron la fotoquímica del **BDE 153 en acetonitrilo y en agua**. Sus resultados muestran que los principales fotoproductos de este BDE en acetonitrilo son tres pentaBDEs, un dibenzofurano pentabromado y tres hidroxidifenilos tetrabromados. En las pruebas que realizaron con disoluciones acuosas de BDE 153 no detectaron la formación de PBDFs.

Hua y colab. [56] estudiaron la **fotodegradación heterogénea del DeBDE**; para ello expusieron a la radiación DeBDE precipitado en distintas superficies hidratadas (cuarzo, arena y arena con ácidos húmicos). En estas condiciones observaron que la fotodegradación de este

compuesto depende en gran medida de las propiedades de la superficie en la que se encuentre adsorbido.

Tabla II.11. Estudios de fotodegradación de los PBDEs: condiciones y resultados (continúa en la página siguiente).

Ref.	Disolvente o matriz y concentración	Fuente de irradiación	Extracción y determinación	Observaciones
[20]	Hexano (2-5 µg/mL DeBDE)	Luz solar natural	(GC-MS) (GC-ECD)	Cinéticas de primer orden. Debromación reductiva para formar congéneres menos bromados, de tri- a nonaBDEs.
[51]	Hexano:benceno: acetona (8:1:1) (100 µg/mL DeBDE)	254 nm y luz solar	(GC-ECD) (GC-MS)	Debromación reductiva, tri- a octa-BDEs y formación de PBDFs.
[52]	Tolueno, gel de sílice, arena, suelo, sedimento (DeBDE)	254 nm y luz solar natural	(GC-MS)	Debromación del DeBDE (más rápida en tolueno) y detección de PBDEs con menor número de átomos de bromo. No identificaron PBDFs.
[53]	Tolueno, tolueno:etanol: agua (1:3:6) (100 µg/mL DeBDE)	254 nm, lámpara de Tungsteno y luz solar natural	Filtración, extracción (tolueno), concentración, dilución (nonano) (GC-ECD) (LRGC-LRMS) (HRGC-HRMS)	Descomposición rápida de DeBDE (UV) en tolueno. Identificación de BDEs con menor número de átomos de bromo como fotoproductos. No detectaron PBDFs.
[54]	Tolueno (300 µg/mL DeBDE)	Luz solar simulada	(GC-FID)	Detección de hexa- a nonaBDEs como fotoproductos. No detectaron PBDFs.
[55]	Metanol, acetonitrilo, agua:acetonitrilo (1:1) (0.5 mg/mL 4,4'-diBDE)	300 nm	Concentración; o LLE diclorometano y concentración (mezcla) (GC-FID)	El BDE 15 se fotodegrada mediante debromación reductiva para transformarse en BDE 3 y DE (difeníléter).
[57]	Lípidos (39 mono- a heptaBDEs)	Luz solar natural	Extracción (hexano), limpieza, elución (ciclopentano), concentración, dilución (nonano) (GC-HRMS)	Los PBDEs más bromados y con un anillo completamente bromado se fotodegradan rápidamente a los PBDEs más fotoestables (tetra-pentaBDEs). No detectaron PBDFs
[58]	Metanol, THF, metanol:agua (80:20) (1 µM 15 PBDEs)	UV	Análisis directo, las muestras en THF se llevaron a una mezcla acetonitrilo:agua (3:1) (HPLC-Detector UV)	Los PBDEs menos bromados se fotodegradan más lentamente. La debromación reductiva es el principal mecanismo de fotodegradación. Se obtienen como fotoproductos PBDFs.

Tabla II.11 (continuación). Estudios de fotodegradación de los PBDEs: condiciones y resultados.

Ref.	Disolvente o matriz y concentración	Fuente de irradiación	Extracción y determinación	Observaciones
[59]	Tetrahidrofurano (7-700 µg/mL varios PBDEs), suspensión acuosa de un adsorbente	Luz solar simulada	(HPLC-Detector UV) Concentración y disolución en acetonitrilo(GC-MS)	Observaron una pérdida consecutiva de átomos de bromo hasta la molécula de difénil éter. Identificaron PBDFs como fotoproductos del DeBDE
[60].	Tolueno, gel de sílice, arena, suelo, sedimento (adición: 1050-2100 ng DeBDE)	254 nm y luz solar natural	Suspensión en acetona y agua, extracción y concentración (gel de sílice); extracción con acetona y acetona:hexano (otras matrices) (GC-MS)	El tiempo de vida depende de la matriz, más corto en tolueno y gel de sílice. Se forman PBDEs menos bromados.
[61]	Minerales arcillosos, óxidos metálicos, sedimentos (adición de 100 µg DeBDE)	300-400 nm, luz solar natural	Extracción con THF (HPLC-Detector UV); Extracción con THF, secado, concentración y redisolución con hexano (GC-ECD)	La fotodegradación es más rápida bajo las lámparas y en los minerales arcillosos. Fotoproductos de debromación. No detectan PBDFs.
[62]	Acetonitrilo (1 µg/L BDE 153) Agua ultra-pura y agua de mar (1 µg/L BDE 153)	302 nm, luz solar 302 nm	Concentración a 25 µL (HRGC-HRMS) LLE tolueno: diclorometano (1:1), concentración (HRGC-HRMS)	Se obtienen mayoritariamente BDE 99, BDE 101 y BDE 118; 1,2,4,7,8-PeBDF y tres 2-hidroxidifenilos tetrabromados. Formación de mono- a pentaBDFs en acetonitrilo, pero no en agua.
[63]	Tolueno (2x103 µg/mL DeBDE)	250-400 nm;	Limpieza. (HRGC-HRMS)	Se han detectado 27 PBDFs de mono- a hexa-bromados (0.07-6500 ng/mL)

En general, todos los autores han descrito que la debromación reductiva es el principal mecanismo de fotodegradación de los PBDEs y sólo algunos han detectado la formación de PBDFs [51,58,59,62,63].

Es importante conocer el comportamiento fotoquímico de este tipo de compuestos: sus cinéticas de fotodegradación y la identidad de los fotoproductos en los que se transforman, ya que estos podrían tener unas propiedades biológicas y toxicológicas completamente diferentes de los compuestos originales.

En esta parte de la tesis, se estudió, mediante **foto-SPME**, la fotoquímica de cinco PBDEs, en la **mezcla comercial** e **individualmente**, empleando **distintas fuentes de irradiación**.

Gracias a la foto-SPME se ha podido detectar un gran número de fotoproductos, ya que estos se generan "in-situ" en la fibra de SPME, además de establecer las cinéticas de fotodegradación de los PBDEs.

Al comparar los resultados obtenidos en la foto-SPME, con los obtenidos siguiendo un método "clásico" para llevar a cabo este tipo de estudios, se pueden comprender las ventajas del uso de la fibra de SPME como soporte en los estudios de fotodegradación.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Brominated Diphenyl Ethers. World Health Organization, *Environmental Health Criteria*, 162 (1994).
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc162.htm>
- [2] Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes. Programa de Naciones Unidas para el Medioambiente. (2004)
http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_sp.pdf
- [3] C. de Wit, M. Alaee, D. Muir. Brominated flame retardants in the Arctic-an overview of spatial and temporal trends. *Organohalogen Compounds*, 66 (2004) 3811-3816.
- [4] J. L. Domingo. Human exposure to polybrominated diphenyl ethers through the diet. *Journal of Chromatography A*, 1054 (2004) 321-326.
- [5] Flame retardants: a general introduction. World Health Organization, *Environmental Health Criteria*, 192 (1997).
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>
- [6] M. Alaee, D. B. Sergeant, M. G. Ikonou, J. M. Luross. A gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (GC/HRMS) method for determination of polybrominated diphenyl ethers in fish. *Chemosphere*, 44 (2001) 1489-1495.
- [7] S. A. Tittlemier, T. Halldorson, G. A. Stern, G. T. Tomy. Vapour pressures, aqueous solubilities, and Henry's law constants of some brominated flame retardants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21 (2002) 1804-1810.
- [8] J. G. Vos, G. Becher, M. van den Berg, J. de Boer, P. E. G. Leonardo. Topic 3.5. Brominated flame retardants and endocrine disruption. *Pure and Applied Chemistry*, 75 (2003) 2039-2046
- [9] P. O. Darnerud, G. S. Eriksen, T. Jóhannesson, P. B. Larsen, M. Viluksela. Polybrominated diphenyl ethers: Occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environmental Health Perspectives*, 109 S1 (2001) 49-68.
- [10] H.-R. Buser. Polybrominated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins: thermal reaction products of polybrominated diphenyl ether flame retardants. *Environmental Science and Technology*, 20 (1986) 404-408.
- [11] S. Sakai, J. Watanabe, Y. Honda, H. Takatsuki, I. Aoki, M. Futamatsu, K. Shiozaki. Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere*, 42 (2001) 519-531.
- [12] R. Weber, B. Kuch. Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International*, 29 (2003) 699-710.

- [13] J. Ebert, M. Bahadir. Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress. *Environment International*, 29 (2003) 711-716.
- [14] S. Rupp, J. W. Metzger. Brominated-chlorinated diphenyl ethers formed by thermolysis of polybrominated diphenyl ethers at low temperatures. *Chemosphere*, 60 (2005) 1644-1651.
- [15] **Decisión Nº 2455/2001/EC del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de Noviembre de 2001 por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE**. Comisión Europea. *Diario Oficial de la Comunidades Europeas*. L331/1-5.
http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/es/oj/2001/l_331/l_33120011215es00010005.pdf
- [16] **Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE**. 17 de Junio de 2006, Comisión de las Comunidades Europeas COM (2006) 397 final SEC (2006) 947. 2006/0129 (COD).
http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/es/com/2006/com2006_0397es01.pdf
- [17] **Directiva 2002/95/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 27 de Enero de 2003 sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos**. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L37/19-23 (2003).
http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/2003/l_037/l_03720030213en00190023.pdf
- [18] **Decisión 2005/618/CE de la Comisión de 18 de agosto de 2005 por la que se modifica la Directiva 2002/95/CE del Parlamento Europeo y del Consejo con objeto de establecer los valores máximos de concentración de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos**. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L214/65 (2005).
http://europa.eu.int/eur-lex/lex/LexUriServ/site/es/oj/2005/l_214/l_21420050819es00650065.pdf
- [19] R. C. Hale, M. Alaee, J. B. Manchester-Neesvig, H. M. Stapleton, M.G. Ikonomou. Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the North American environment. *Environment International*, 29 (2003) 771-779.
- [20] J. Bezares-Cruz, Ch. T. Jafvert, I. Hua. Solar Photodecomposition of Decabromodiphenyl Ether: Products and Quantum Yield. *Environmental Science and Technology*, 38 (2004) 4149-4156.
- [21] J. de Boer, P. G. Wester, A. van der Horst, P. E. G. Leonards. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environmental Pollution*, 122 (2003) 63-74.
- [22] S. Rayne, M. G. Ikonomou. Polybrominated diphenyl ethers in an advanced wastewater treatment plan. Part 1: Concentrations, patterns, and influence of treatment processes. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 4 (2005) 353-367.

- [23] T. desJardins Anderson, J. D. MacRae. Polybrominated diphenyl ethers in fish and wastewater samples from an area of the Penobscot River in Central Maine. *Chemosphere*, 62 (2006) 1153-1160.
- [24] A. Sjödin, H. Carlsson, K. Thuresson, S. Sjölin, A. Bergman, C. Östman. Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments. *Environmental Science and Technology*, 35 (2001) 448-454.
- [25] S. Harrad, R. Wijesekera, S. Hunter, C. Halliwell, R. Baker. Preliminary assessment of U.K. human dietary and inhalation exposure to polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Science and Technology*, 38 (2004) 2345-2350.
- [26] M. Shoeib, T. Harner, M. Ikonou, K. Kannan. Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Science and Technology*, 38 (2004) 1313-1320.
- [27] L.-G. Chen, B.-X. Mai, X.-H. Bi, S.-J. Chen, X.-M. Wang, Y. Ran, X.-J. Luo, G.-Y. Sheng, J.-M. Fu, E. Y. Zeng. Concentration levels, compositional profiles, and gas-particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of an urban city in South China. *Environmental Science and Technology*, 40 (2006) 1190-1196.
- [28] R. C. Hale, M. J. La Guardia, E. Harvey, T. M. Mainor. Potential role of fire retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US environment. *Chemosphere*, 46 (2002) 729-735.
- [29] A. Hassanin, K. Breivik, S. N. Meijer, E. Steinnes, G. O. Thomas, K. C. Jones. PBDEs in European background soils: levels and factors controlling their distribution. *Environmental Science and Technology*, 38 (2004) 738-745.
- [30] U. Sellström, C. A. De Wit, N. Lundgren, M. Tysklind. Effect of sewage-sludge application on concentrations of higher-brominated diphenyl ethers in soils and earthworms. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 9064-9070.
- [31] C. R. Allchin, R. J. Law, S. Morris. Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. *Environmental Pollution*, 105 (1999) 197-207.
- [32] L. Y. Zhu, R. A. Hites. Brominated flame retardants in sediments cores from Lakes Michigan and Erie. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 3488-3494.
- [33] B. Mai, S. Chen, X. Luo, L. Chen, Q. Yang, G. Sheng, P. Peng, J. Fu, E. Y. Zeng. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 3521-3527.
- [34] E. Eljarrat, A. De La Cal, D. Larrazabal, B. Fabrellas, A. R. Fernandez-Alba, F. Borrull, R. M. Marce, D. Barcelo. Occurrence of polybrominated diphenylethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and byphenyls in coastal sediments from Spain. *Environmental Pollution*, 136 (2005) 493-501.
- [35] J. She, M. Petreas, J. Winkler, P. Visita, M. McKinney, D. Kopec. PBDEs in the San Francisco Bay Area: measurements in harbour seal blubber and human breast adipose tissue. *Chemosphere*, 46 (2002) 697-707.

- [36] K. Akutsu, H. Obana, M. Okihashi, M. Kitagawa, H. Nakazawa, Y. Matsuki, T. Makino, H. Oda, S. Hori. GC/MS analysis of polybrominated diphenyl ethers in fish collected from the Inland Sea of Seto, Japan. *Chemosphere*, 44 (2002) 1325-1333.
- [37] M. Zenneg, M. Kohler, A. C. Gerecke, P. Schmid. Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout. *Chemosphere*, 51 (2003) 545-553.
- [38] Ö. Erdogrul, A. Covaci, P. Schepens. Levels of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in fish species from Kahramanmaras, Turkey. *Environment International*, 31 (2005) 703-711.
- [39] A. Schecter, O. Pöpke, K.-C. Tung, D. Staskal, L. Birnbaum. Polybrominated diphenyl ethers contamination of United States food. *Environmental Science and Technology*, 38 (2004) 5306-5311.
- [40] M. Meneses, H. Wingfors, M. Schuhmacher, J. L. Domingo, G. Lindström, B. V. Babel. Polybrominated diphenyl ethers detected in human adipose tissue from Spain. *Chemosphere*, 39 (1999) 2271-2278.
- [41] D. M. Guvenius, Å. Bergman, K. Norén. Polybrominated diphenyl ethers in Swedish human liver and adipose tissue. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40 (2001) 564-570.
- [42] A. Sjödin, D. G. Patterson JR, A. Bergman. Brominated flame retardants in serum from U.S. blood donors. *Environmental Science and Technology*, 35 (2001) 3830-3833.
- [43] C. Thomsen, E. Lundanes, G. Becher. Brominated flame retardants in archived serum samples from Norway: A study on temporal trends and the role of age. *Environmental Science and Technology*, 36 (2002) 1414-1418.
- [44] A. Schecter, M. Pavuk, O. Pöpke, J. J. Ryan, L. Birnbaum, R. Rosen. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in U.S. mothers' milk. *Environmental Health Perspectives*, 111 (2003) 1723-1729.
- [45] R. Kazda, J. Hajšlová, J. Poustka, T. Čajka. Determination of polybrominated diphenyl ethers in human milk samples in the Czech Republic. Comparative study of negative chemical ionisation mass spectrometry and time-of-flight high-resolution mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 520 (2004) 237-243.
- [46] B. Johnson-Restrepo, K. Kannan, D. P. Rapaport, B. D. Rodan. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue from New York. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 5177-5182.
- [47] C. Naert, M. Piette, N. Bruneel, C. Van Peteghem. Occurrence of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Belgian human adipose tissue samples. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 50 (2006) 290-296.
- [48] S. Sinkonen, M. Lahtiperä, A. Vattulainen, V. V. Takhistov, I. V. Viktorovskii, V. A. Utsal, J. Paasivirta. Analysis of known and new types of polyhalogenated aromatic substances in oven ash from recycled aluminium production. *Chemosphere*, 52 (2003) 761-775.

- [49] A. M. C. M. Pijnenburg, J. W. Everts, J. de Boer, J. P. Boon. Polybrominated biphenyl and diphenylether flame retardants: Analysis, toxicity, and environmental occurrence. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 141 (1995) 1-26.
- [50] F. Rahman, K. H. Langford, M. D. Scrimshaw, J. N. Lester. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *The Science of the Total Environment*, 275 (2001) 1-17.
- [51] I. Watanabe, R. Tatsukawa. Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromodiphenyl ether in hexane solution by UV and sun light. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 39 (1987) 953-959.
- [52] U. Sellström, G. Söderström, C. de Wit, M. Tysklind. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (DeBDE). *Organohalogen Compounds*, 35 (1998) 447-450.
- [53] S. Ohta, H. Nishimura, T. Nakao, O. Aozasa, H. Miyata. Characterization of the photolysis of decabromodiphenyl ether and the levels of PBDEs as its photoproducts in atmospheric air of Japan. *Organohalogen Compounds*, 52 (2001) 321-324.
- [54] M. Barcellós de Rosa, H.-U. Krüger, S. Thomas, C. Zetzsch. Photolytic debromination and degradation of decabromodiphenyl ether, an exploratory kinetic study in toluene. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12 (2003) 940-945.
- [55] S. Rayne, M. G. Ikonomou, M. D. Whale. Anaerobic microbial and photochemical degradation of 4,4'-dibromodiphenyl ether. *Water Research*, 37 (2003) 551-560.
- [56] I. Hua, N. Kang, C. T. Jafvert, J. Fábrega-Duque. Heterogeneous photochemical reactions of decabromodiphenyl ether. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 (2003) 798-804.
- [57] P. H. Peterman, C. E. Horazio, K. P. Feltz. Sunlight photolysis of 39 mono-hepta PBDE congeners in lipid. *Organohalogen Compounds*, 63 (2003) 357-360.
- [58] J. Eriksson, N. Green, G. Marsh, A. Bergman. Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water. *Environmental Science and Technology*, 38 (2004) 3119-3125.
- [59] W.-U. Palm, R. Kopetzky, W. Sossinka, W. Ruck, C. Zetzsch. Photochemical reactions of brominated diphenyl ethers in organic solvents and adsorbed on silicon dioxide in aqueous suspension. *Organohalogen Compounds*, 66 (2004) 2269-2274.
- [60] G. Söderström, U. Sellström, C. A. De Wit, M. Tysklind. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209). *Environmental Science and Technology*, 38 (2004) 127-132.
- [61] M.-Y. Ahn, T. R. Filley, C. T. Jafvert, L. Nies, I. Hua, J. Bezares-Cruz. Photodegradation of decabromodiphenyl ether adsorbed onto clay minerals, metal oxides, and sediment. *Environmental Science and Technology*, 40 (2006) 215-220.
- [62] S. Rayne, P. Wan, M. Ikonomou. Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether (BDE 153). *Environment International*, 32 (2006) 575-585.

- [63] J. Hagberg, H. Olsman, B. van Bavel, M. Engwall, G. Lindström. Chemical and toxicological characterization of PBDFs from photolytic decomposition of decaBDE in toluene. *Environment International*, 32 (2006) 851-857.

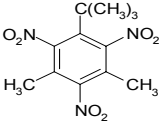
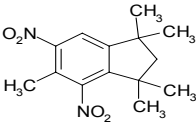
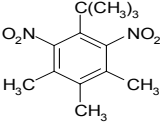
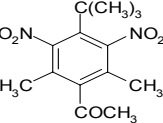
6. FRAGANCIAS SINTÉTICAS.

6.1. DEFINICIÓN, ESTRUCTURA Y CARACTERÍSTICAS.

Durante 5000 años se han utilizado distintas fragancias de origen natural como ingrediente en medicinas y perfumes. A finales del siglo XIX se inició el empleo de los primeros almizcles (musk, en inglés) sintéticos (principalmente nitro almizcles) que se emplearon industrialmente como sustitutos, más económicos, de los almizcles naturales. En los años noventa, las fragancias naturales solamente se introducían en perfumes caros; y el uso de las fragancias sintéticas se generalizó debido a los elevados costes que suponía la inclusión de las naturales en los perfumes. Hoy en día, los almizcles sintéticos se usan como ingredientes de perfumes, lociones, jabones, detergentes y otros agentes de limpieza; ambientadores y otros productos para el hogar; además de tabaco y otros productos como formulaciones herbicidas y explosivos [1].

El término almizcle o musk sintética (en esta tesis, se emplearán indistintamente los dos términos debido al extendido uso de la palabra inglesa) comprende dos clases de compuestos químicamente diferentes cuyo único factor en común es su típico olor a almizcle: los **nitro almizcles o nitromusks** y los **almizcles policíclicos o musks policíclicas**.

Tabla II.12. Nombres y estructuras de las nitromusks estudiadas.

Nombre	Nombre (inglés)	Abreviatura	Nombre científico	Número CAS	Estructura química
Almizcle de xileno	Musk xylene	MX	1-(1,1-dimetiletil)-3,5-dimetil-2,4,6-trinitro-benceno	81-15-2	
Mosqueno	Musk moskene;	MM	2,3-Dihidro-1,1,3,3,5-pentametil-4,6-dinitro-1H-indeno	116-66-5	
Almizcle de tibetina	Musk tibetene	MT	1-(1,1-dimetiletil)-3,4,5-trimetil-2,6-dinitro-benceno	145-39-1	
Almizcle de cetona	Musk ketone	MK	1-[4-(1,1-dimetiletil)-2,6-dimetil-3,5-dinitrofenil]-etanona	81-14-1	

Los almizcles sintéticos son **contaminantes medioambientales en potencia** debido a su baja velocidad de degradación biológica y química y a su elevada lipofiliidad [2].

Los almizcles policíclicos se desarrollaron más tarde y con el paso del tiempo esta última clase de fragancias sintéticas ha sido la más utilizada, mucho más que los nitro almizcles debido a la preocupación general sobre el destino medioambiental y la toxicidad de estos. Pero precisamente por esa tendencia a la producción de las musks policíclicas en lugar de las nitromusks, las concentraciones de las primeras en el medioambiente son, actualmente, tan elevadas como las concentraciones de las segundas; y se cree que el destino medioambiental de las musks policíclicas es muy similar al de las nitromusks [2].

Las fragancias sintéticas son un **grupo relativamente heterogéneo de compuestos químicos** con estructuras bastante diferentes. En las tablas II.12 y II.13 se muestran aquellas cuyo comportamiento fotoquímico se ha estudiado en esta tesis; cuatro nitromusks (tabla II.12) y seis musks policíclicas (tabla II.13).

Tabla II.13. Nombres y estructuras de las musks policíclicas estudiadas.

Nombre químico (abreviatura)	Nombre comercial	Número de CAS	Estructura química
6,7-Dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)-indanona (DPMI)	Cashmeran®	33704-61-9	
4-Acetil-1,1-dimetil-6-tert-butilindano (ADBI)	Celestolide® Crysolide®	13171-00-1	
6-Acetil-1,1,3,3,3,5-hexametilindano (AHMI)	Phantolide®	15323-35-0	
5-Acetil-1,1,2,6-tetrametil-3-isopropilindano (ATII)	Traseolide®	68857-95-4	
1,3,4,6,7,8-Hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta[g]-2-benzopirano (HHCB)	Galaxolide®; Abbalide®; Pearlide®	1222-05-5	
7-Acetil-1,1,3,4,4,6-hexametil-tetrahidronaftaleno (AHTN)	Tonalide® Fixolide®	1506-02-1	

6.2. NITROMUSKS.

Los nitro almizcles tienen una historia más larga, pero su uso ha descendido recientemente como consecuencia de la incertidumbre generada en cuanto a su toxicidad. Fueron las primeras fragancias en utilizarse y de éstas, mayoritariamente, musk xylene y musk ketone. Musk xylene se usa principalmente en detergentes y jabones; y musk ketone en cosméticos [3]. En los ochenta, se detectó por primera vez la presencia de las nitro musks en muestras biológicas y agua de río. Normalmente, las concentraciones detectadas más elevadas se corresponden con las musks xylene y ketone [4]. Son compuestos que muestran un **alto potencial de bioacumulación** en sistemas biológicos [5,6].

Los nitro almizcles incluyen un grupo de cinco nitrobenzenos alquilados sintéticos con un olor típico de musk: musk moskene (MM), musk tibetene (MT), musk xylene (MX), musk ketone (MK) y musk ambrette (MA). Estos compuestos han sido detectados en pescado, aguas residuales y superficiales y distintas muestras medioambientales [2,7-15]; en mamíferos marinos [16] y distintas muestras de origen humano (leche materna humana y tejido adiposo) [17-20].

En el trabajo de Berset y colab. [10] se observó que las concentraciones de las nitromusks detectadas reflejaban el volumen de producción industrial de estos compuestos. MX y MK son las nitromusks empleadas principalmente en la industria y, en consecuencia, las detectadas en mayor concentración en el medioambiente. Por otro lado, también detectaron la presencia de tres metabolitos, que se originan mediante la **reducción a amina de algún grupo nitro** de las MX y MK. Se sabe que éste es uno de los principales **mecanismos de transformación** de compuestos nitroaromáticos; y que **las aminas generadas normalmente son más tóxicas** que los compuestos de los que proceden [21]. Este tipo de metabolitos de las MX y MK se detectaron por primera vez por Gatermann y colab. [7] en agua y, más tarde, para otras musks por otros investigadores [10,22].

Como ya se ha mencionado, el uso de los nitro almizcles se redujo en los noventa, debido a la preocupación que empezó a despertar la posibilidad de que afectasen a la salud de los hombres y a su potencial para bioacumularse. Las cantidades producidas en Europa en 1992 pasaban de las 100 Tm de MK y MX, mientras que esta cantidad se redujo a menos de 100 en 1998 [23]. La IARC considera que no existen evidencias adecuadas para catalogar al almizcle de xileno como compuesto **cancerígeno** para humanos, pero que sí existe una evidencia limitada para considerarlo como tal en **animales de laboratorio** [24].

El uso de musk ambrette ha sido prohibido en Europa en 1995, puesto que está confirmada su actuación como foto-alérgeno potente y su inclusión en los productos cosméticos

puede representar un riesgo para la salud humana [25]. Más tarde (1998) también se prohibió el uso de las musks moskene y tibetene debido a la toxicidad que podían generar a largo plazo [26].

La Comisión Europea clasificó la **musk xylene** como **cancerígeno de categoría 3** (existen evidencias limitadas de poseer un efecto cancerígeno en el hombre pero produce tumores en el hígado de ratones) y como compuesto **muy tóxico para los organismos acuáticos**, pudiendo producir efectos adversos a largo plazo en el medioambiente acuático [27]. Por similitud estructural con musk xylene, **musk ketone es clasificada del mismo modo** aunque no existen estudios sobre su carcinogenicidad [28]. Por estos motivos, la Directiva 2004/88/CE [29], relativa a los productos cosméticos, establece las restricciones que se muestran en la tabla II.14. Para establecer estos límites tiene en cuenta la afirmación del Comité científico de los productos cosméticos y de los productos no alimentarios (Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products, SCCNFP) de que las musks xylene y ketone pueden emplearse de modo seguro en los productos cosméticos, excepto los productos para higiene bucal, hasta unas determinadas concentraciones máximas.

Tabla II.14. Restricciones para las musks xylene y ketone [29].

Nombre	Nombre (inglés)	Número CAS	Ámbito de aplicación o utilización	Concentración máxima autorizada en el producto cosmético acabado
Almizcle de xileno	Musk xylene	81-15-2	Todos los productos cosméticos, excepto los productos para higiene bucal.	a) 1.0% en fragancia fina. b) 0.4% en agua de colonia. c) 0.03% en los demás productos.
Almizcle de cetona	Musk ketone	81-14-1		a) 1.4% en fragancia fina. b) 0.56% en agua de colonia. c) 0.042% en los demás productos.

Después de su uso, una parte de las fragancias llega al agua residual. Aunque estos compuestos **no son fácilmente biodegradables**, se eliminan parcialmente durante el tratamiento del agua residual (mediante biodegradación por microorganismos y adsorción a los sedimentos) [30]. La problemática reside en que las nitromusks se acumulan en los lodos de las plantas depuradoras; y estos lodos se emplean como abono para los campos, por lo que fácilmente se pueden **contaminar las aguas superficiales y los alimentos**. Aunque existe bastante información sobre la monitorización de estos compuestos en el medioambiente, se ha estudiado muy poco una posible vía de eliminación del mismo: la **fotodegradación**.

La tabla II.15 muestra un resumen de todos los trabajos que se han encontrado sobre el comportamiento fotoquímico de estos compuestos. Como puede verse, sólo hay tres estudios en agua, uno de ellos sólo relativo a la musk xylene [31], mientras que los otros dos [33,34] abarcan las otras cuatro nitromusks.

Tabla II.15. Estudios de fotodegradación de las nitromusks.

Ref.	Disolvente y concentración	Fuente de irradiación	Extracción y determinación	Observaciones
[31]	Ciclohexano, metanol, ciclohexeno (500 y 1000 µg/mL xylene)	$\lambda > 280$ nm	Evaporación del disolvente, disolución con metanol (HPLC-DAD ¹)	En agua sólo detectaron 1-hidroxi-3,3,5,7-tetrametil-4,6-dinitro-2-indolinone. Degradación completa en 60 min.
	Agua (400 ng/mL xylene)		LLE (dietiléter), evaporación y disolución con metanol (GC-ECD)	
[32]	Ciclohexano (500-1000 µg/mL ambrette); Escualeno ² -isopropanol (10 mg/mL ambrette)	$\lambda = 290$ nm Luz solar simulada	Evaporación, redisolución (metanol) (HPLC-DAD) LLE (metanol), evaporación, TLC ³ , extracción (dietiléter), evaporación, disolución con metanol (HPLC-DAD)	La fotodegradación depende del medio en el que se produzca. Identificaron distintos mecanismos: foto-reducción, ciclación, apertura del anillo, dimerización.
	Capas de celulosa	Luz solar simulada y natural	Extracción (metanol) (HPLC-DAD)	
[33]	Agua (13 µg/L a 1 mg/L, 5 nitromusks)	UV, luz solar natural	LLE tolueno (GC-ECD) (GC-MS)	La fotodegradación es más lenta con radiación solar. Reacciones intramoleculares excepto para moskene (intermoleculares).
[34]	Agua (0.0705 µM-2.627 µM, 5 nitromusks)	254 nm	(HPLC-DAD)	Efecto de la adición de H ₂ O ₂ ⁴ . Al aumentar su concentración, aumenta la velocidad de fotodegradación, hasta un valor en el que ya existe un exceso de H ₂ O ₂ ⁵ .
[35]	Ciclohexano, metanol, ciclohexeno (500 y 1000 ppm ketone) y otras matrices (escualeno; capas de celulosa)	$\lambda > 290$ nm, simulador solar, luz solar natural	Evaporación del disolvente, disolución con metanol (HPLC-DAD)	Estudiaron la influencia del disolvente en la fotodegradación.

¹Detector de red de diodos (DAD).²Uno de los principales componentes lipídicos de la piel humana.³Cromatografía en capa fina (TLC).⁴Agente oxidante que, en combinación con radiación UV, genera radicales hidroxilo, oxidantes muy reactivos.⁵En exceso de peróxido de hidrógeno, los radicales hidroxilo producen radicales peróxilo HO₂^{*}, mucho menos reactivos.

En cuanto a la detección e identificación de fotoproductos, Zhao y Schwack [31] propusieron las rutas de fotodegradación de la musk xylene en metanol y ciclohexano, identificando la fotociclación como ruta principal en estas condiciones. En cambio, cuando llevaron a cabo la irradiación en ciclohexeno, detectaron fotoproductos procedentes de la reducción a amina de alguno de los grupos nitro. En agua sólo identificaron un fotoproducto, el compuesto que se muestra en la figura II.16.

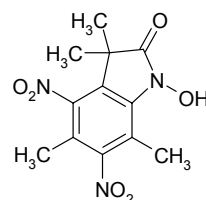


Figura II.16. Estructura del fotoproducto mayoritario de MX, detectado por Zhao y Schwack [31].

Butte y colab. [33] observaron que todas las nitromusks son fotodegradables y que lo hacen a través de dos mecanismos de fotodegradación diferentes. Así, las nitromusks que tienen dos grupos nitro próximos al grupo *tert*-alquilo pueden reaccionar a través de reacciones intramoleculares, mientras que para los compuestos que no tienen esta configuración, parece más favorable la reacción intermolecular.

Zhao y Schwack [35] determinaron que la velocidad de fotodegradación de la musk ketone en metanol y ciclohexano es más rápida que en las otras matrices estudiadas. Identificaron tres fotoproductos, siendo el mayoritario el que se muestra en la figura II.17. Este fotoproducto se forma por un ataque intramolecular de un grupo nitro electrónicamente excitado sobre el grupo *tert*-butilo vecino, mecanismo que es idéntico al que habían propuesto para la musk xylene [31].

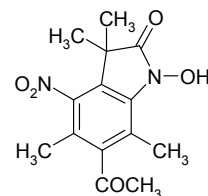


Figura II.17. Estructura del fotoproducto mayoritario de MK, detectado por Zhao y Schwack [35].

Los resultados de estos estudios indican que la **degradación fotoquímica** de las nitromusks es un mecanismo razonable mediante el cual pueden ser transformadas en el medioambiente y eliminadas del mismo. Desafortunadamente, hasta ahora existe **muy poco conocimiento sobre los fotoproductos que pueden originar**; y si estos pueden ser o no más peligrosos para el medioambiente que los compuestos de los que proceden. En este sentido, el trabajo desarrollado en este apartado amplía uno de los puntos anteriores, mostrando cuales son los fotoproductos de cuatro nitromusks y la posible resistencia de los mismos frente a la radiación.

6.3. MUSKS POLICÍCLICAS.

La mayoría de las musks policíclicas son compuestos quirales. Galaxolide (HHCB) tiene cuatro estereoisómeros, pero sólo un enantiómero de cada diastereoisómero determina las características olorosas del producto comercial. Los almizcles policíclicos (tabla II.13),

actualmente, se usan en una proporción mucho mayor que los nitro almizcles y se encuentran en el medioambiente en concentraciones equivalentes o incluso más elevadas.

De las musks policíclicas, **tonalide** (AHTN) y **galaxolide** (HHCB) se detectan en el medioambiente **en mayor número de muestras y en concentraciones más elevadas** y son precisamente las que se producen industrialmente en mayor proporción [36-39]. Debido a que la principal fuente emisora de musks policíclicas son los efluentes de las aguas municipales y a su considerable persistencia; la contaminación por musks policíclicas es particularmente importante para los ecosistemas en áreas urbanas con una densidad de población elevada y, por tanto, cargas importantes de efluentes de aguas urbanas a las aguas superficiales receptoras. Los almizcles policíclicos, debido a su carácter lipofílico, se **acumulan** principalmente en los lodos de las aguas residuales y no se extraen completamente en los tratamientos de las mismas. Por este motivo y por su estabilidad, estos compuestos **se descargan de un modo continuo a las aguas receptoras**. Las musk policíclicas se han identificado en distintas muestras medioambientales [40-45] y en muestras de tejidos y leche materna de origen humano [46-48].

Aparte de las restricciones impuestas en la Unión Europea [29], la Comisión de Oslo y París (OSPAR) [30] incluye a la musk xylene en la Lista de Compuestos Químicos para Acción Prioritaria [49]. También contempla que la única solución para evitar la emisión de este contaminante es la eliminación de la musk xylene de los productos de consumo. En este informe [30] se afirma que esta eliminación ya ha empezado y se considera que se debería continuar promocionando este proceso. Por otro lado, afirma que **no se debe promover el uso de las musks policíclicas como sustitutos de las nitromusks** porque, aunque actualmente no se consideran sustancias persistentes y bioacumulativas, tienen características muy desfavorables.

Dos informes referidos a las dos musks policíclicas más abundantes, galaxolide y tonalide, [50,51] concluyen que no existe un riesgo significativo para la salud humana debido a la exposición por distintas vías a estos dos compuestos. Aunque, por otro lado, el Comité Científico sobre Productos Cosméticos y Productos No Alimentarios (SCCNFP) afirma que se debe **restringir el uso de la tonalide** de modo que no se incorpore más de un 12% de la misma en las fragancias [52].

Una vez que esta clase de compuestos llega al medioambiente, la disminución de su concentración medioambiental dependerá de diversos factores que es necesario conocer. Matamoros y Bayona [53] estudiaron la **eliminación en humedales** de distintos compuestos, ingredientes de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs), entre ellos galaxolide y tonalide. Sus resultados demuestran que ambas se extraen cuantitativamente, aunque son retenidas mediante procesos de adsorción. Lishman y colab. [45] investigaron el impacto sobre la concentración de diferentes contaminantes de los distintos procesos empleados en las diferentes

plantas de tratamiento de aguas residuales. Observaron una **reducción importante en las concentraciones** de todas las musks policíclicas estudiadas. Uno de los factores que puede contribuir a la reducción de la concentración medioambiental de estos compuestos es la **degradación fotoquímica**. Factor que, después de realizar una profunda búsqueda bibliográfica, no ha sido estudiado hasta el momento.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] T. Heberer. Occurrence, fate, and assessment of polycyclic musk residues in the aquatic environment of urban areas-A review. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 30 (2002) 227-243.
- [2] Th. Heberer, S. Gramer, H.-J. Stan. Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part III: Determination of synthetic musks in the surface water applying Solid-Phase Microextraction (SPME) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 27 (1999) 150-156.
- [3] J.-J. Yang, C. D. Metcalfe. Fate of synthetic musks in a domestic wastewater treatment plant and in agricultural field amended with biosolids. *Science of the Total Environment*, 363 (2006) 149-165.
- [4] T. Yamagishi, T. Myazaki, S. Horii, S. Kaneco. Synthetic musk residues in biota and water from Tama River and Tokyo Bay (Japan). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 12 (1983) 83-89.
- [5] G. G. Rimkus, M. Wolf. Nitro musk fragrances in biota from freshwater and marine environment. *Chemosphere*, 30 (1995) 641-651.
- [6] G. G. Rimkus, W. Butte, H. J. Geyer. Critical considerations on the analysis and bioaccumulation of musk xylene and other synthetic nitro musks in fish. *Chemosphere*, 35 (1997) 1497-1507.
- [7] R. Gatermann, H. Hühnerfuss, G. Rimkus, A. Attarand A. Kettrup. Occurrence of musk xylene and musk ketone metabolites in the aquatic environment. *Chemosphere*, 36 (1998) 2535-2547.
- [8] R. Gatermann, J. Hellou, H. Hühnerfuss, G. Rimkus, V. Zitko. Polycyclic and nitro musks in the environment: A comparison between Canadian and European aquatic biota. *Chemosphere*, 38 (1999) 3431-3441.
- [9] R. Kallenborn, R. Gatermann, S. Planting, G. G. Rimkus, M. Lund, M. Schlabach, I. C. Burkow. Gas chromatographic determination of synthetic musk compounds in Norwegian air samples. *Journal of Chromatography A*, 846 (1999) 295-306.
- [10] J.-D. Berset, P. Bigler, D. Herren. Analysis of nitro musk compounds and their amino metabolites in liquid sewage sludges using NMR and mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 72 (2000) 2124-2131.
- [11] R. Gatermann, S. Biselli, H. Hühnerfuss, G. G. Rimkus, M. Hecker, L. Karbe. Synthetic musks in the environment. Part 1: Species-dependent bioaccumulation of polycyclic and nitro musk fragrances in freshwater fish and mussels. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42 (2002) 437-446.

- [12] M. Llompart, C. García-Jares, C. Salgado, M. Polo, R. Cela. Determination of musk compounds in sewage treatment plant sludge samples by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 999 (2003) 185-193.
- [13] T. Reemtsma, S. Weiss, J. Mueller, M. Petrovic, S. González, D. Barceló, F. Ventura, T. P. Knepper. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective. *Environmental Science and Technology*, 40 (2006) 5451-5458.
- [14] A. M. Peck, K. C. Hornbuckle. Synthetic musk fragrances in urban and rural air of Iowa and the Great Lakes. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 6101-6111.
- [15] H. Rüdél, W. Böhmer, C. Schröter-Kermani. Retrospective monitoring of synthetic musk compounds in aquatic biota from German rivers and coastal areas. *Journal of Environmental Monitoring*, 8 (2006) 816-823.
- [16] H. Nakata. Occurrence of Synthetic Musk Fragrances in Marine Mammals and Sharks from Japanese Coastal Waters. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 3430-3434.
- [17] B. Liebl, S. Ehrenstorfer. Nitro musks in human milk. *Chemosphere*, 27 (1993) 2253-2260.
- [18] G. Rimkus, B. Rimkus, M. Wolf. Nitro musks in human adipose tissue and breast milk. *Chemosphere*, 28 (1994) 421-432.
- [19] S. Müller, P. Schmid, C. Schlatter. Occurrence of nitro and non-nitro benzenoid musk compounds in human adipose tissue. *Chemosphere*, 33 (1996) 17-28.
- [20] L. Duedahl-Olesen, T. Cederberg, K. H. Pedersen, A. Hojgard. Synthetic musk fragrances in trout from Danish fish farm and human milk. *Chemosphere*, 61 (2005) 422-431.
- [21] A. Behechti, K.-W. Schramm, A. Attar, J. Niederfellner, A. Kettrup. Acute aquatic toxicities of four musk xylene derivatives on *Daphnia magna*. *Water Research*, 32 (1998) 1704-1707.
- [22] L. I. Osemwengie, S. L. Gerstenberger. Levels of synthetic musk compounds in municipal wastewater for potential estimation of biota exposure in receiving waters. *Journal of Environmental Monitoring*, 6 (2004) 533-539.
- [23] C. Sommer. Synthetic Musk Fragrances in the Environment. Ed. G. G. Rimkus, Springer, Berlín, 2004. **The Handbook of Environmental Chemistry**, vol 3, part X, 1-16.
- [24] WORLD HEALTH ORGANIZATION, INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 65, Printing Processes and Printing inks, Carbon black and Some Nitro Compounds. Summary of Data Reported and Evaluation.
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol65/volume65.pdf>
- [25] Directiva 95/34/CE de la Comisión de 10 de Julio de 1995, por la que se adaptan al progreso técnico los Anexos II, III, VI y VII de la Directiva 76/768/CEE del Consejo relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de productos cosméticos. Diario Oficial de la Unión Europea nº L167 de 18/07/1995, 19-21.
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31995L0034:ES:HTML>
- [26] Directiva 98/62/CE de la Comisión de 3 de septiembre de 1998 por la que se adaptan al progreso técnico los anexos II, III, VI y VII de la Directiva 76/768/CEE del Consejo relativa a

la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de productos cosméticos. Diario Oficial de la Unión Europea nº L253 de 15/9/1998, 20-23.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31998L0062:ES:HTML>

- [27] 5-Tert-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene (Musk xylene). Summary Risk Assessment Report. 2005. European Commission. Joint Research Centre. Institute for Health and Consumer Protection. European Chemicals Bureau.
http://ecb.jrc.it/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/SUMMARY/muskxylenesum322.pdf
- [28] 4'-Tert-butyl-2',6'-dimetil-3',5'-dinitroacetophenone (Musk ketone). Summary Risk Assessment Report. 2005. European Commission. Joint Research Centre. Institute for Health and Consumer Protection. European Chemicals Bureau.
http://ecb.jrc.it/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/SUMMARY/muskketonesum321.pdf
- [29] Directiva 2004/88/CE de la Comisión de 7 de septiembre de 2004 por la que se modifica la Directiva 76/768/CEE del Consejo, relativa a los productos cosméticos, para adaptar su anexo III al progreso técnico. Diario Oficial de la Unión Europea nº L287 de 8/9/2004, 5-6.
http://ec.europa.eu/enterprise/cosmetics/doc/2004_88/es88.pdf
- [30] Hazardous Substances Series. Musk Xylene and other musks. OSPAR Commission 2004.
http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00200_BD%20on%20musk%20xylene.pdf
- [31] X. Zhao, W. Schwack. Photodegradation of musk xylene. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 74 (1999) 179-189.
- [32] X. Zhao, W. Schwack. Photochemical behavior of musk ambrette. *Chemosphere*, 39 (1999) 11-21.
- [33] W. Butte, S. Schmidt, A. Schmidt. Photochemical degradation of nitrated musk compounds. *Chemosphere*, 38 (1999) 1287-1291.
- [34] M. Neamtu, I. Siminiceanu, A. Kettrup. Kinetics of nitromusk compounds degradation in water by ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 40 (2000) 1407-1410.
- [35] X. Zhao, W. Schwack. Photochemical reactions of musk ketone. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 74 (2000) 217-230.
- [36] G. G. Rimkus. Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. *Toxicology Letters*, 111 (1999) 37-56.
- [37] M. Winkler, J. V. Headley, K. M. Peru. Optimization of solid-phase microextraction for the gas chromatographic-mass spectrometric determination of synthetic musk fragrances in water samples. *Journal of Chromatography A*, 903 (2000) 203-210.
- [38] H. Fromme, T. Lahrz, M. Piloty, H. Gebhart, A. Oddoy, H. Rüden. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens. *Indoor Air*, 14 (2004) 188-195.

- [39] T. Einsle, H. Paschke, K. Burns, S. Schrader, P. Popp, M. Moeder. Membrane-assisted liquid-liquid extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for determination of selected polycyclic musk compounds and drugs in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1124 (2006) 196-204.
- [40] K. Bester. Retention characteristics and balance assessment for two polycyclic musk fragrances (HHCB and AHTN) in a typical German sewage treatment plant. *Chemosphere*, 57 (2004) 863-870.
- [41] P. Schmid, E. Gujer, M. Zennegg, M. Lanfranchi. POPs and other persistent organic compounds in fish from remote alpine lakes in the Grisons, Switzerland. *Organohalogen Compounds*, 66 (2004) 1716-1719.
- [42] K. Bester. Polycyclic musks in the Ruhr catchment area transport, discharges of wastewater, and transformations of HHCB, AHTN and HHCB-lactone. *Journal of Environmental Monitoring*, 7 (2005) 43-51.
- [43] D. Bendz, N. A. Paxéus, T. R. Ginn, F. J. Loge. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005) 195-204.
- [44] T. Kupper, C. Plagellat, R. C. Brändli, L. F. de Alencastro, D. Grandjean, J. Tarradellas. Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. *Water Research*, 40 (2006) 2603-2612.
- [45] L. Lishman, S. A. Smyth, K. Sarafin, S. Kleywegt, J. Toito, T. Peart, B. Lee, M. Servos, M. Beland, P. Seto. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of the Total Environment*, 367 (2006) 544-558.
- [46] L. Duedahl-Olesen, T. Cederberg, K. H. Pedersen, A. Hojgard. Synthetic musk fragrances in trout from Danish fish farm and human milk. *Chemosphere*, 61 (2005) 422-431.
- [47] H.-P. Hutter, P. Wallner, H. Moshhammer, W. Hartl, R. Sattelberger, G. Lorbeer, M. Kundi. Blood concentrations of polycyclic musks in healthy young adults. *Chemosphere*, 59 (2005) 487-492.
- [48] K. Kannan, J. L. Reiner, S.-H. Yun, E. E. Perrotta, L. Tao, B. Johnson-Restropo, B. D. Rodan. Polycyclic musk compounds in higher trophic level aquatic organisms and human from the United States. *Chemosphere*, 61 (2006) 1808-1817.
- [49] OSPAR List of Chemicals for Priority Action (Update 2006) (Reference number 2001-12) OSPAR 04/23/1-E Annex 7.
http://www.ospar.org/documents/dbase/decrecs/agreements/04-12e_List%20of%20Chemicals%20for%20Priority%20action.doc
- [50] AHTN (6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetraline) (CAS 1506-02-1 and 21145-77-7) Version 2.0, October 2004. Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of Household Cleaning Products (HERA).

<http://www.heraproject.com/files/28-HH-04->

[pcm%20AHTN%20HERA%20Human%20Health%20DISCL%20ed2.pdf](http://www.heraproject.com/files/28-HH-04-pcm%20AHTN%20HERA%20Human%20Health%20DISCL%20ed2.pdf)

- [51] HHCB (1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -2-benzopyran and related isomers) (CAS 1222-05-5) Version 2.0, October 2004. Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of Household Cleaning Products (HERA).

<http://www.heraproject.com/files/29-HH-04->

[pcm%20HHCB%20HERA%20Human%20Health%20DISCL%20ed2.pdf](http://www.heraproject.com/files/29-HH-04-pcm%20HHCB%20HERA%20Human%20Health%20DISCL%20ed2.pdf)

- [52] Opinion of the Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products (SCCNFP) intended for consumers concerning 6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetraline (AHTN). 2002.

http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/sccp/documents/out176_en.pdf

- [53] V. Matamoros, J. M. Bayona. Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. *Environmental Science and Technology*, 40 (2006) 5811-5816.

7. TRICLOSÁN.

El triclosán [5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol; nº de CAS: 3380-34-5; figura II.18] es un **agente antibacteriano** admitido por la Directiva de cosméticos de la Unión Europea (hasta una concentración máxima de un 0.3%) [1]. Se utiliza desde hace casi treinta años en una gran variedad de productos de consumo debido a su elevada eficacia como **bactericida o agente antiséptico de amplio espectro** [2]. Es un ingrediente de productos de cuidado e higiene personal (PPCPs) (como jabones, desodorantes, pastas de dientes) y de otros productos de consumo (calzados, ropa de plástico y deportiva) [3].

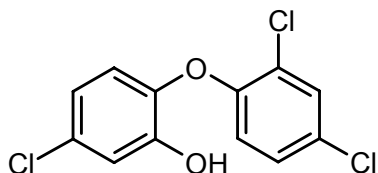


Figura II.18. Estructura del triclosán.

El triclosán es un compuesto no volátil, relativamente estable y poco soluble en agua (10 mg/L, 20 °C) [4]. Una de las principales rutas a través de las cuales este compuesto entra en el medioambiente es a través del uso de los PPCPs. Debido a las características de utilización de estos productos, el triclosán **es directamente descargado a las aguas residuales** [3]. Así, la cantidad de triclosán que pasará a las aguas receptoras (y, por tanto, al medioambiente) depende de su **resistencia a la degradación química y biológica en el proceso de tratamiento del agua residual** y depende también del reparto que se produzca entre el agua y los sedimentos y sustancias sólidas disueltas [3,5,6].

El triclosán ha sido detectado en aguas residuales y superficiales [3,5-20]; lodos y sedimentos [6,10-12,21] y pescado [21-23]. Este compuesto también ha sido detectado en muestras de leche materna humana, aunque existe muy poca información acerca de la exposición de los niños a este compuesto [22,23].

Algunos autores [3,5] han estudiado el comportamiento del triclosán una vez que éste se encuentra en el medioambiente. Sus estudios revelaron, por una parte, una **dependencia estacional de la concentración** del mismo en lagos y ríos; y por otra, que las estaciones de tratamiento de aguas residuales (ETAR) son la principal fuente de triclosán. En las ETAR se reduce de modo significativo su concentración por procesos que tienen lugar durante el propio tratamiento del agua, pero existen cantidades traza de triclosán que no se extraen durante el mismo y alcanzan las aguas receptoras del efluente de las plantas depuradoras.

Una vez que el triclosán se encuentra en el medioambiente, los mecanismos de pérdida serán los que reduzcan las concentraciones medioambientales de este compuesto, aguas abajo

del punto de descarga del efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales [13]. Los mecanismos sugeridos por los que el triclosán se elimina de las aguas superficiales son: **biodegradación** [3,24], **fotólisis** [3,25-27] y **asociación con superficies de sólidos** [7,11]. La **foto degradación** es uno de los principales procesos de eliminación del triclosán cuando se encuentra en su forma disociada ($\text{pH} > 8.0$) [3,5,13].

La problemática de la presencia de triclosán en las aguas superficiales es variada y destacan los siguientes puntos:

- Su **toxicidad** intrínseca para ciertas especies de algas [28] y organismos acuáticos ($\text{LC}_{50} = 0.35 \text{ mg/L}$, trucha arco iris) [4].
- Su **similitud estructural con contaminantes altamente tóxicos**, como son las dibenzo-*p*-dioxinas policloradas (PCDDs) y los dibenzofuranos policlorados (PCDFs); y la posibilidad de que se transforme en estos (ver figura II.19) [12]. Transformación ya confirmada en procesos de incineración o por exposición a la radiación [25,26,29-32,36].
- El triclosán puede **reaccionar con cloro libre** al pH al que normalmente se encuentra en las aguas potables, formándose distintos productos como cloroformo. La formación de este compuesto también se ha observado cuando se añade agua clorada (0.25 g/L) a un lavavajillas que contiene triclosán. Después de 5 minutos la concentración de cloroformo fue 15 $\mu\text{g/L}$ y ésta aumentó al aumentar el tiempo de espera. También se detectaron **2,4-diclorofenol** y **2,4,6-triclorofenol** [33]. Estos dos últimos productos también fueron detectados por Canosa y colab. [34] al estudiar la degradación de triclosán en presencia de cloro en agua de grifo.

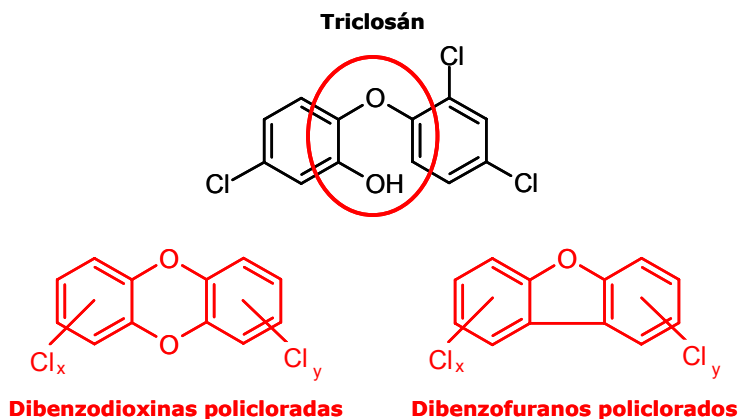


Figura II.19. Estructura del triclosán y su similitud con las dioxinas.

El triclosán es un fenoxifenol clorado con un pK_a de 8.1. El pH de las aguas superficiales tiene así gran influencia sobre su especiación y, por tanto, sobre su destino medioambiental y su comportamiento [11]. Singer y colab. [11] afirman que la fotólisis es una vía importante de eliminación del triclosán, aparte de la adsorción a sedimentos propiciada por su alto coeficiente de reparto octanol-agua ($\log K_{ow}$ de 4.8 [7]). El grupo fenólico del triclosán puede disociarse en función del pH. La forma disociada puede reaccionar al ser expuesta a radiación más fácilmente que la forma no disociada o neutra [3,25,27,30,35].

Los procesos de fototransformación, tal y como ya se ha mencionado, parecen ser uno de los principales caminos de eliminación del triclosán en el ambiente acuático [11,31]. Varios autores han estudiado específicamente el **comportamiento fotoquímico del triclosán**. Las condiciones en las que trabajaron y sus resultados se resumen en la tabla II.16.

Kanetoshi y colab. [29,36] estudiaron la fotodegradación del triclosán en **fase heterogénea y en capa fina**, confirmando que se fotodegrada en estas condiciones y, además, se forma una diclorodibenzodioxina y cantidades traza de este fotoproducto triclorado. Ferrer y colab. [35] determinaron que el mecanismo principal de fotodegradación es la **sustitución de un átomo de cloro por un grupo hidroxilo**. Otro de los mecanismos de fotodegradación que detectaron fue la sustitución de un átomo de cloro por un átomo de hidrógeno y la rotura del enlace C-O, pero **no observaron la formación de ningún fotoproducto con estructura de dioxina**. Por otro lado, la formación de la **2,8-DCDD como fotoproducto** del triclosán en **muestras de agua** se ha confirmado en los trabajos de Latch y colab. [25,31]; Mezcuca y colab. [30]; y Aranami y Readman [32] en condiciones de pH neutro-básico.

Latch y colab. [25,31] investigaron el papel del pH y la longitud de onda de la irradiación en esta reacción, y observaron que la **ciclación del triclosán para transformarse en dioxina sólo se producía en disoluciones acuosas con un pH 8 o superior**. De este modo, se sugiere que la forma fenolato del triclosán es fotorreactiva, mientras que el triclosán en forma fenol es bastante estable. Otros estudios concluyeron también que la principal ruta de fotodegradación es la fototransformación directa de la forma aniónica (fenolato), aunque la formación de la dioxina no fue detectada en los mismos [3,27].

Resumiendo, existen ciertas **discrepancias** en cuanto a la **formación de la 2,8-DCDD** en la fotodegradación del triclosán, especialmente en lo relativo al pH al que tiene lugar, o no, esta reacción de fotodegradación.

Otro aspecto de especial interés además, es la **formación del 2,4-diclorofenol** detectada por Latch y colab. [31], puesto que este compuesto está considerado como un contaminante prioritario [37,38].

Tabla II.16. Estudios de fotodegradación del triclosán.

Ref.	Matriz o disolvente y concentración	Fuente de irradiación	Extracción y determinación	Observaciones
[25]	Agua de río (adición: 1-22 ng/L, pH 8)	$\lambda > 280$, >290 ó >320 nm	(HPLC-Detector UV) (GC-MS)	El triclosán se transforma en DCDD sólo cuando está en forma fenolato.
[27]	Agua-pura y de lago (adición: 23 ng/L, pH 9)	UV; luz solar natural	SPE, derivatización (GC-MS) (HPLC-Detector UV)	La fotodegradación más rápida a pH básico. La presencia de DOM ¹ disminuyó en un 20% la velocidad de foto-transformación.
[29]	1 mg de Irgasan DP300 en metanol en plato de vidrio, evaporación.	UV	Disolución en diazometano éter, evaporación a sequedad y disolución en benceno (GC-MS)	Se han formado di-CDDs y, a partir de derivados clorados del triclosán, se ha detectado la formación de diclorohidroxidibenzofurano.
[30]	Agua residual y de grifo (adición: 8.2 mg/L)	$320 < \lambda < 400$ nm	SPE, elución con metanol, concentración y dilución del residuo con acetato de etilo (GC-MS)	Fotodegradación del triclosán a pH 7 y no a pH 5 ² y sólo a pH 7 DCDD como fotoproducto. Degradación más rápida en agua residual.
[31]	Agua de río (adición: 0.9-29 ng/L)	UV, luz solar natural	(HPLC-MS) (GC-MS)	Han detectado la formación de 2,8-DCDD y 2,4-DCP como fotoproducto del triclosán.
[32]	Agua ultra-pura, dulce y de mar (adición: 9.4 mg/L)	Lámpara fluorescente	Acidificación, LLE diclorometano (GC-MS)	Fotodegradación más lenta en agua ultra-pura, la DOM debe actuar como fotosensibilizador. Obtención de DCDD como fotoproducto.
[35]	Agua residual (adición: 7 mg/L, pH 8)	$320 < \lambda < 400$ nm	SPE, elución con metanol, concentración hasta 100 μ L y dilución con agua desionizada hasta 1 mL (LC-TOFMS ³)	Mecanismos de fotodegradación del triclosán. Sustitución de un átomo de cloro por un hidroxilo o por hidrógeno y rotura del enlace éter entre los anillos aromáticos.
[36]	1 mg de Irgasan DP300 en acetona en plato de vidrio, evaporación; productos textiles	Luz solar natural	Disolución en acetona (HPLC); Disolución en n-hexano (GC-MS); 250 mL metanol:ácido acético (9:1), filtrado, acetato de etilo, evaporación, disolución en acetato de etilo (GC-MS) (productos textiles)	Formación de 2-hidroxidifenil éter y PCDDs (Di- y tri-CDDs). En los productos textiles se ha detectado la formación de DCDD.

¹DOM (Dissolved Organic Matter), materia orgánica disuelta.²Este resultado es curioso, puesto que el pK_a del triclosán es 8, por lo que a pH 7 todavía está presente en el agua una proporción apreciable de la forma neutra, forma que en este trabajo se afirma que no es fotoreactiva, y la diferencia de velocidad en la fotodegradación observada, en este caso, es notable.³TOFMS (Time Of Flight Mass Spectrometry): Espectrometría de masas con analizador de tiempo de vuelo, es una técnica con elevada sensibilidad, adecuada para la medida exacta de la masa de contaminantes en matrices complejas.

En este trabajo se ha estudiado en profundidad la fotodegradación del triclosán usando foto-SPME y distintas fuentes de radiación (UV y un simulador de radiación solar). Además también se ha realizado, por primera vez, el estudio de **fotodegradación mediante foto-SPME de este compuesto en muestras de agua reales contaminadas**, sin adición de triclosán.

Por otro lado, también se ha empleado la SPME como técnica extractiva para los estudios de fotodegradación en agua, que se han llevado a cabo, también, con las dos fuentes de irradiación.

Finalmente se ha realizado el estudio de la **influencia del pH** en la fotodegradación del triclosán y la formación de la 2,8-DCDD.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Octava Directiva 86/199/CEE de la Comisión de 26 de marzo de 1986 por la que se adaptan al progreso técnico los Anexos II, IV y VI de la Directiva 76/768/CEE del Consejo relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros en materia de productos domésticos. *Diario Oficial n° L149 de 03/06/1986 p. 0038-0045*.
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31986L0199:ES:HTML>
- [2] C. G. Daughton, T. A. Ternes. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environmental Health Perspectives*, 107 (S6) (1999) 907-937.
- [3] A. Lindström, I. J. Buerge, T. Poiger, P.-A. Berqvist, M. D. Müller, H.-R. Buser. Occurrence and environmental behaviour of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater. *Environmental Science and Technology*, 36 (2002) 2322-2329.
- [4] Ciba® Irgasan® DP300 Ciba Irgacare®MP. Antimicrobials toxicological and ecological data. Official registrations. Ciba Specialty Chemicals.
http://www.cibasc.com/pf/pf_ci.asp?ind=23&sind=76&i=0302490
- [5] D. Sabaliunas, S. F. Webb, A. Hauk, M. Jacob, W. S. Eckhoff. Environmental fate of triclosan in the River Aire Basin, UK. *Water Research*, 37 (2003) 3145-3154.
- [6] K. Bester. Triclosan in a sewage treatment process-balances and monitoring data. *Water Research*, 37 (2003) 3891-3896.
- [7] V. Lopez-Avila, R. A. Hites. Organic compounds in an industrial wastewater. Their transport into sediments. *Environmental Science and Technology*, 14 (1982) 1382-1390.
- [8] N. Paxéus. Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden. *Water Research*, 30 (1996) 1115-1122.
- [9] L. L. P. van Stee, P. E. G. Leonards, R. J. J. Vreuls, U. A. Th. Brinkman. Identification of non-target compounds using gas chromatography with simultaneous atomic emission and mass spectrometric detection (GC-AED/MS): analysis of municipal wastewater. *Analyst*, 124 (1999) 1547-1552.
- [10] T. Okumura, Y. Nishikawa. Gas chromatography-mass spectrometry determination of triclosan in water, sediment and fish samples via methylation with diazomethane. *Analytica Chimica Acta*, 325 (1996) 175-184.
- [11] H. Singer, S. Müller, C. Tixier, L. Pillonel. Triclosan: Occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments. *Environmental Science and Technology*, 36 (2002) 4998-5004.
- [12] A. Agüera, A. R. Fernández-Alba, L. Piedra, M. Mezcúa, M. J. Gómez. Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction

- and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry end liquid chromatography mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 480 (2003) 193-205.
- [13] D. Morrall, D. McAvoy, B. Schatowitz, J. Inauen, M. Jacob, A. Hauk, W. Eckhoff. A field study of triclosan loss rates in river water (Cibolo Creek, TX). *Chemosphere*, 54 (2004) 653-660.
- [14] A. Thompson, P. Griffin, R. Stuetz, E. Cartmell. The fate and removal of triclosan during wastewater treatment. *Water Environment Research*, 77 (2005) 63-67.
- [15] P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, E. Wert. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 6649-6663.
- [16] K. Bester. Fate of triclosan and triclosan-methyl in sewage treatment plants and surface waters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 49 (2005) 9-17.
- [17] W. Hua, E. R. Bennett, R. J. Letcher. Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 31 (2005) 621-630.
- [18] P. M. Thomas, G. D. Foster. Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through the wastewater treatment process. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (2005) 25-30.
- [19] H.-B. Lee, T. E. Peart, M. L. Svoboda. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1094 (2005) 122-129.
- [20] N. Nakada, T. Tanishima, H. Shinohara, K. Kiri, H. Takada. Pharmaceuticals chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Journal of Chromatography A*, 40 (2006) 3297-3303.
- [21] R. C. Hale, C. L. Smith. A multi-residue approach for trace organic pollutants: application to effluents and associated aquatic sediments and biota from the southern Chesapeake Bay drainage basin. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 64 (1996) 21-33.
- [22] M. Adolfsson-Erici, M. Pettersson, J. Parkkonen, J. Sturve. Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment. *Organohalogen Compounds*, 48 (2000) 83-86.
- [23] M. Adolfsson-Erici, M. Pettersson, J. Parkkonen, J. Sturve. Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden. *Chemosphere*, 46 (2002) 1485-1489.
- [24] A. J. McBain, R. G. Bartolo, C. E. Catrenich, D. Charbonneau, R. G. Ledder, B. B. Price, P. Gilbert. Exposure of sink drain microcosms to triclosan: population dynamics and antimicrobial susceptibility. *Applied and Environmental Microbiology*, 69 (2003) 5433-5442.
- [25] D. E. Latch, J. L. Packer, W. A. Arnold, K. Mcneill. Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158 (2003) 63-66.

- [26] A. Kanetochi, H. Ogawa, E. Katsura, H. Kaneshima, T. Miura. Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins upon combustion of commercial textile products containing 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether (Irgasan® DP300). *Journal of Chromatography*, 442 (1988) 289-299.
- [27] C. Tixier, H. Singer, S. Canonica, S. Müller. Phototransformation of triclosan in surface waters: A relevant elimination process for this widely used biocide-Laboratory studies, field measurements, and modelling. *Environmental Science and Technology*, 36 (2002) 3482-3489.
- [28] D. R. Orvos, D. J. Versteeg, J. Inauen, M. Capdevielle, A. Rothenstein, V. Cunningham. Aquatic toxicity of triclosan. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21 (2002) 1338-1349.
- [29] A. Kanetochi, H. Ogawa, E. Katsura, H. Kaneshima. Chlorination of Irgasan DP300 and formation of dioxins from its chlorinated derivatives. *Journal of Chromatography*, 389 (1987) 139-153.
- [30] M. Mezcua, M. J. Gómez, I. Ferrer, A. Agüera, M. D. Hernando, A. R. Fernández-Alba. Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-*p*-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples. *Analytica Chimica Acta*, 524 (2004) 241-247.
- [31] D. E. Latch, J. L. Packer, B. L. Stender, J. VanOverbeke, W. A. Arnold, K. McNeill. Aqueous photochemistry of triclosan: formation of 2,4-dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin, and oligomerization products. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (2005) 517-525.
- [32] K. Aranami, J. W. Readman. Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. *Chemosphere*, 66 (2007) 1052-1056.
- [33] K. L. Rule, V. R. Ebbett, P. J. Vikesland. Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 3176-3185.
- [34] P. Canosa, S. Morales, I. Rodríguez, E. Rubi, R. Cela, M. Gomez. Aquatic degradation of triclosan and formation of toxic chlorophenols in presence of low concentrations of free chlorine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383 (2005) 1119-1126.
- [35] I. Ferrer, M. Mezcúa, M. J. Gómez, E. M. Thurman, A. Agüera, M. D. Hernando. Liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometric analyses for the elucidation of the photodegradation products of triclosan in wastewater samples. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18 (2004) 443-450.
- [36] A. Kanetochi, H. Ogawa, E. Katsura, H. Kaneshima, T. Miura. Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin from 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether (irgasan® DP300) and its chlorinated derivatives by exposure to sunlight. *Journal of Chromatography*, 454 (1988) 145-155.
- [37] **Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR). Department of Health and Human Services.** 2005 CERCLA Priority List of Hazardous Substances. <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/05list.html>

- [38] **United States-Environmental Protection Agency, US-EPA.** Water Quality Criteria.
<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqcriteria.html#priority>

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. INSTRUMENTAL Y MATERIAL.	95
2. PREPARACIÓN DE PATRONES.	96
2.1. DDT.	96
2.2. OTROS PESTICIDAS.	97
2.3. PBDEs.	98
2.4. FRAGANCIAS SINTÉTICAS.	99
2.4.1. NITROMUSKS.	99
2.4.2. MUSKS POLICÍCLICAS.	99
2.5. TRICLOSÁN.	100
3. SPME.	101
3.1. FIBRAS EMPLEADAS.	101
3.2. CONDICIONES DE EXTRACCIÓN.	102
4. FOTODEGRADACIÓN.	103
4.1. FOTO-SPME.	103
4.2. FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.	107
4.3. TESTS DE OSCURIDAD Y TÉRMICO.	109
5. ANÁLISIS COMATOGRÁFICO Y DETECCIÓN.	110
5.1. CROMATÓGRAFO DE GASES-DETECTOR DE CAPTURA ELECTRÓNICA (GC-ECD).	110
5.2. CROMATÓGRAFO DE GASES-ESPECTRÓMETRO DE MASAS (GC-MS).	111
5.2.1. EQUIPOS EMPLEADOS.	111
5.2.2. PARÁMETROS CROMATOGRÁFICOS.	112
5.2.3. PARÁMETROS DE LOS ESPECTRÓMETROS DE MASAS.	112
6. LIMPIEZA DE MATERIAL Y GESTIÓN DE RESIDUOS.	114
BIBLIOGRAFÍA.	115

1. INSTRUMENTAL Y MATERIAL.

- Agitador magnético con placa calefactora (P-Selecta®, modelo Agimatic-N).
- Balanza analítica de precisión (Sartorius, modelo BP 211D).
- Medidor de pH (Metrohm, modelo 654).
- Baño de ultrasonidos (P-Selecta®).
- Miniconcentrador por corriente de nitrógeno (Mini-Vap, Supelco).
- Pipetas automáticas de 20-200 μ L, 100-1000 μ L, 1000 μ L y 0.5-5 mL (Transferpette®).
- Termómetro varilla de mercurio con escala de temperaturas de 0 a 200 °C.
- Estufa (Raypa®).
- Congeladores (Siemens e Ignis).
- Neveras (Superser y Electrolux).
- Cronómetro (Van Allen).
- Barras magnéticas recubiertas de Teflón de 8 x 3 mm (Afora).
- Cubetas de cuarzo de 10 mm de longitud y 3 mL de capacidad (Hellma®).
- Material de vidrio de uso habitual en el laboratorio.
- Viales de 2, 5, 10, 22 y 120 mL.
- Cápsulas de aluminio y septas para el sellado de los viales (Supelco).
- Soportes, pinzas y nueces (Afora).
- Gafas de protección para la luz UV (Pegaso).
- Máscara de protección individual con filtro combinado A2P3 (Barikos, Roth).
- Acetona para lavar (Vorquímica).

Los compuestos empleados, las fibras de SPME y los equipos utilizados para el análisis se comentan detalladamente en apartados posteriores.

2. PREPARACIÓN DE PATRONES.

En todos los casos se han empleado disolventes orgánicos (grado analítico) suministrados por Merck (Mollet del Vallès, Barcelona). El agua ha sido desionizada y purificada por medio de un sistema de purificación de agua Milli-Q de Millipore (Bedford, MA, EEUU).

Todos los stocks y patrones se han guardado en congelador a -20 ± 5 °C para evitar su degradación. Las muestras acuosas se preparan el día anterior a los ensayos y se mantienen en nevera (5 ± 3 °C) hasta el momento en que sean requeridas.

2.1. DDT.

Para el estudio de fotodegradación del DDT, DDD y DDE se han preparado disoluciones stock en isooctano de cada uno de los compuestos estudiados, mediante pesada exacta en una balanza electrónica de precisión, de cada uno de ellos. Los compuestos sólidos han sido suministrados por Supelco (Supelco, Bellefonte, PA, USA).

Por dilución del stock, se han preparado patrones individuales en acetona para las adiciones en agua. Las concentraciones de cada uno de los patrones se recogen en la tabla siguiente:

Tabla III.1. Concentración de las disoluciones estándar.

Compuesto	Disolución stock ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	Patrón en acetona ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
<i>p,p'</i> -DDT	3303	18.2
<i>o,p'</i> -DDT	2320	19.3
<i>p,p'</i> -DDD	1326	21.2
<i>p,p'</i> -DDE	952	19.2

Para la optimización de los métodos cromatográficos y la evaluación de los equipos instrumentales (GC-ECD, GC-MSD) se han preparado disoluciones individuales en isooctano con una concentración de $1 \mu\text{g}/\text{mL}$, a partir de los estándares en acetona de aproximadamente $20 \mu\text{g}/\text{mL}$. Todos los días, antes de realizar cualquier prueba, se inyecta la disolución individual en isooctano del compuesto con el que se va a trabajar.

A partir del patrón en acetona de 20 $\mu\text{g/mL}$, se prepararon las **muestras de agua** empleadas en cada uno de los estudios, y cuyas concentraciones fueron **0.5, 15 y 20 ng/mL** (0.0025-0.1% de acetona en la disolución acuosa).

2.2. OTROS PESTICIDAS.

Atracina [1912-24-9], alacloro [15972-60-8] y endrina [72-20-8] han sido proporcionados por Sigma-Aldrich (Seelze, Alemania); aldrina [309-00-2] y dieldrina [60-57-1] por Supelco (Bellefonte, PA, EEUU).

Se han preparado disoluciones stock de cada uno de los compuestos estudiados en isooctano, excepto para la atracina y aldrina que se preparan en metanol, mediante pesada exacta del patrón sólido en una balanza electrónica de precisión (concentraciones en la tabla III.2). A partir de estas disoluciones de concentración elevada se han preparado patrones en acetona con las concentraciones que también se muestran en la tabla III.2.

Tabla III.2. Concentración de las disoluciones de pesticidas.

Compuesto	Disolución stock ($\mu\text{g/mL}$)	Patrón en acetona nivel bajo ($\mu\text{g/mL}$)	Patrón en acetona nivel alto ($\mu\text{g/mL}$)
Atracina	1114	35	
Alacloro	6175	25	216
Aldrina	500	21	
Dieldrina	2160	33	216
Endrina	9151	30	183

Para la optimización de los métodos cromatográficos y la evaluación de los equipos instrumentales (GC-ECD, GC-MSD) se ha preparado, a partir del estándar en acetona de aproximadamente 20-30 $\mu\text{g/mL}$, un estándar en isooctano con una concentración de 1 $\mu\text{g/mL}$ de cada uno de ellos. Esta disolución estándar se inyectó todos los días antes de realizar cualquier prueba.

A partir de las disoluciones patrón en acetona de nivel bajo (aproximadamente 20-30 $\mu\text{g/mL}$; alacloro, aldrina, dieldrina y endrina) y de la disolución stock en isooctano (atracina) se han preparado las **muestras de agua** con una concentración de **20 ng/mL** para todos los pesticidas con la excepción de la atracina (200 ng/mL).

A partir de las disoluciones patrón en acetona de nivel alto (aproximadamente 200 µg/mL; alacloro, dieldrina y endrina) y de las disoluciones stock en isooctano (atracina y aldrina) se han preparado las **muestras de agua** con una concentración de **200 ng/mL** para todos los pesticidas con la excepción de la atracina (2 µg/mL).

En los todos los casos, las disoluciones acuosas se han preparado añadiendo a un vial las cantidades correspondientes de las disoluciones patrón y evaporando el disolvente con una corriente de nitrógeno hasta sequedad. Posteriormente, se añade el volumen adecuado de agua desionizada y se homogeneiza en un baño de ultrasonidos.

2.3. PBDEs.

La **mezcla técnica pentaBDE** (pentamix) fue proporcionada por Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemania) con una concentración de 10 µg/mL en ciclohexano. La composición de esta mezcla técnica fue confirmada experimentalmente por Polo y colab. [1]: 2,2',4,4'-tetrabromodifenil éter (BDE 47) 4.1 µg/mL; 2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter (BDE 99) 1.2 µg/mL; 2,2',4,4',6-pentabromodifenil éter (BDE 100) 4.1 µg/mL; 2,2',3,4,4'-pentabromodifenil éter (BDE 85) 0.1 µg/mL; 2,2',4,4',5,5'-hexabromodifenil éter (BDE 153) 0.23 µg/mL; 2,2',4,4',5,6'-hexabromodifenil éter (BDE 154) 0.34 µg/mL.

Las concentraciones de las **disoluciones acuosas** con las que se ha trabajado fueron **0.2** y **5 ng/mL**, dependiendo del experimento llevado a cabo. En este caso, se ha añadido a un vial la cantidad correspondiente de la disolución patrón de 10 µg/mL, se ha evaporado el disolvente con una corriente suave de nitrógeno hasta sequedad y finalmente se ha añadido la cantidad de agua precisa y homogeneizado en un baño de ultrasonidos.

Para los **estudios individuales** se han empleado patrones de BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153 y BDE 154 con una concentración de 50 µg/mL en nonano, suministrados por Wellington Labs. (Techno Spec, Barcelona). Las disoluciones acuosas (**2 ng/mL**) de cada BDE se han preparado por adición al agua desionizada de una disolución en acetona de concentración intermedia (2 µg/mL, preparada añadiendo la cantidad adecuada del patrón de 50 µg/mL al vial, evaporando el disolvente con una corriente de nitrógeno y redisolviendo con el volumen adecuado de acetona).

2.4. FRAGANCIAS SINTÉTICAS.

2.4.1. NITROMUSKS.

Musk **xylene** (1-*tert*-butilo-3,5-dimetil-2,4,6-trinitrobenceno) [81-15-2]; musk **ketone** (1-*tert*-butilo-3,5-dimetil-2,6-dinitro-4-acetilbenceno) [81-14-1]; musk **tibetene** (1-*tert*-butilo-3,4,5-trimetil-2,6-dinitrobenceno) [145-39-1] y musk **moskene** (1,1,3,3,5-pentametil-4,6-dinitroindano) [116-66-5] han sido suministrados por Promochem Iberia (Barcelona, España).

Las disoluciones stock individuales son de 2.5 µg/mL en ciclohexano. A partir de éstas, se ha preparado una disolución patrón mezcla, en acetona, de las cuatro nitromusks estudiadas con 0.5 µg/mL de cada una de ellas. Después de añadir a un vial el volumen adecuado de las disoluciones stock de las cuatro nitromusks, se ha evaporado el ciclohexano y se ha adicionado el volumen adecuado de acetona.

Las concentraciones en las **disoluciones acuosas** de las **nitromusks** han sido de **1 y 20 ng/mL** de cada una de ellas, que se han preparado por adición de la cantidad adecuada de la disolución acetónica de 0.5 µg/mL.

A partir de las disoluciones stock en ciclohexano, también se ha preparado una disolución estándar mezcla, con 0.5 µg/mL de cada nitromusks en ciclohexano, disolución que se ha inyectado todos los días, antes de comenzar a trabajar.

2.4.2. MUSKS POLICÍCLICAS.

Cashmeran (6,7-Dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4-(5H) indanona , DPMI) [33704-61-9]; **celestolide** (4-acetilo-1,1,-dimetil-6-*tert*-butilindano, ADBI) [13171-00-1]; **galaxolide** (1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta-[g]-2-benzopirano, HHCB) [1222-05-5] y **tonalide** (7-acetil-1,1,3,4,4,6-hexametiltetralin, AHTN) [1506-02-1], han sido suministrados por Ventós (Cornellá de Llobregat, Barcelona, España); mientras que **phantolide** (6-acetil-1,1,2,3,3,5-hexametilindano, AHMI) [15323-35-0] y **traseolide** (5-acetil-1,1,2,6-tetrametil-3-isopropilindano, ATII) [68140-48-7] proceden de Promochem Iberia (Barcelona, España).

Se han preparado dos disoluciones mezcla de las seis musks policíclicas de concentración intermedia (4 y 20 µg/mL de cada musk) en acetona; y disoluciones individuales de cada musk en acetona a esos dos niveles de concentración.

A partir de las disoluciones acetónicas anteriores, se han preparado las **disoluciones acuosas**, individuales o mezcla de todas en función de las pruebas que se vayan a realizar. Las concentraciones de éstas han sido de **20 ng/mL** para todas las musks (excepto **4 ng/mL** para **galaxolide**) para el nivel alto y **1 ng/mL** para todas las musks estudiadas en el nivel bajo.

También se ha preparado una disolución en isooctano con 2 µg/mL de cada musk para inyectar directamente en el cromatógrafo todos los días, antes de empezar a trabajar.

2.5. TRICLOSÁN.

El triclosán (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol) ha sido suministrado por Aldrich Chemical Company Inc. (Seelze, Alemania).

Se ha preparado una disolución stock con 2600 µg/mL de triclosán en metanol, mediante pesada exacta del patrón sólido en una balanza electrónica de precisión. A partir de ésta, de concentración elevada, se han preparado patrones en acetona con 10 y 500 µg/mL de triclosán; y de 5 µg/mL en isooctano (que se ha inyectado directamente en el cromatógrafo todos los días).

Las disoluciones en acetona se han utilizado para preparar las **disoluciones acuosas** con una concentración de triclosán de **5, 20 y 200 ng/mL**, con las que se ha llevado a cabo el trabajo.

3. SPME.

Tanto las fibras empleadas como el soporte de SPME para inyección manual fueron suministrados por Supelco (Bellefonte, PA, EEUU). En todos los casos se ha trabajado del mismo modo. Antes de añadir la disolución acuosa al vial (de 10 ó de 22 mL, según el tipo de extracción requerido) se introduce la barra magnética agitadora del tamaño adecuado, en los casos en los que se requiera su utilización.

Una vez que se ha añadido la disolución al vial, se cierra con una cápsula de aluminio y un septum con la cara interior recubierta de teflón. En los casos en los que la extracción se lleva a cabo a temperaturas superiores a la ambiental, los viales se termostatan en un baño de agua, dejando que se alcance la temperatura deseada antes de proceder a la extracción (5 minutos). Transcurrido ese tiempo (cuando sea necesario), se perfora el septum y se introduce la fibra directamente en la disolución acuosa (SPME directa) o en el espacio de cabeza sobre la disolución (HS-SPME). Transcurrido el tiempo de muestreo fijado, la fibra se introduce en el fotorreactor o en el inyector del cromatógrafo de gases (en función del experimento a realizar).

3.1. FIBRAS EMPLEADAS.

La siguiente tabla muestra los distintos tipos de fibras empleadas. Antes de ser utilizadas por primera vez, las fibras deben acondicionarse convenientemente en una atmósfera inerte (en este caso, en el sistema inyector de un cromatógrafo de gases habilitado para tal fin) siguiendo las recomendaciones de la casa comercial. Estas condiciones se muestran también en la tabla III.3.

Tabla III.3. Fibras empleadas.

Recubrimiento de fase	Espesor (μm)	Temperatura máxima (°C)	Temperatura de operación (°C)	Acondicionamiento	
				Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Polidimetilsiloxano (PDMS)	100	280	200-280	250	30
Carboxen-Polidimetilsiloxano (CAR-PDMS)	75	320	250-310	300	60-120
Polidimetilsiloxano/Divinilbenceno (PDMS-DVB)	65	270	200-270	250	30
Poliacrilato (PA)	85	320	220-310	300	120
Carbowax-Divinilbenceno (CW-DVB)	65	260	200-250	220	30

3.2. CONDICIONES DE EXTRACCIÓN.

Todos los compuestos estudiados habían sido determinados previamente mediante SPME en muestras de agua [1-6]; algunos de ellos, concretamente en nuestro grupo de investigación [1,5,6].

Las condiciones del procedimiento de extracción mediante SPME se describen en la tabla III.4 para cada uno de los compuestos o familia de compuestos estudiados. El tiempo de extracción ha sido en todos los casos de 30 minutos.

Tabla III.4. Condiciones SPME.

Compuestos	Modo de muestreo	Volumen de muestreo (mL)	Volumen del vial (mL)	Temperatura extracción (°C)	Agitación magnética
DDT, DDE y DDD	HS-SPME	5	22	100	NO
Pesticidas	SPME directa	5	10	25	SI
BDEs	HS-SPME	10	22	100	NO
Fragancias sintéticas	HS-SPME	10	22	100	NO
Triclosán	SPME directa	5	10	25	SI

Los viales en los que se introduce la disolución acuosa se tapan con una cápsula de aluminio y un septum de teflón. Cuando la temperatura de extracción requerida es de 100 °C, el vial se introduce en el baño 5 minutos antes de introducir la fibra en él, para que la disolución alcance esa temperatura de forma homogénea.

Todos los días, con el fin de eliminar impurezas, la fibra de SPME que se utilizará, se desorbe en un inyector a la temperatura adecuada durante 5 minutos. Esta temperatura depende de la fibra empleada y varía entre 260-290 °C.

También se realiza, previamente a la inyección de la muestra, un blanco de fibra (mismas condiciones de extracción que las de la muestra, pero empleando agua milli-Q) con el objetivo de verificar la ausencia de efectos de memoria en el recubrimiento polimérico de la fibra.

4. FOTODEGRADACIÓN.

A lo largo de esta tesis se ha estudiado el comportamiento fotoquímico de varias clases de contaminantes orgánicos emergentes, que han despertado cierta preocupación debido a que se detectan continuamente en el medioambiente. Para ello se ha desarrollado una nueva técnica que consiste en la fotodegradación en la fibra de SPME: **foto-SPME**.

Para verificar que el comportamiento fotoquímico de los analitos en la fibra mimetiza el comportamiento fotoquímico de éstos en agua, se realiza la **fotodegradación acuosa**. Independientemente del tipo de procedimiento que se esté empleando (foto-SPME o fotodegradación acuosa) siempre es necesaria una **prueba control**, esto es, inmediatamente después de la extracción de los analitos se inyecta la fibra en el sistema cromatográfico, esto es, sin exponer la fibra (en el caso de la foto-SPME) o la disolución (fotodegradación acuosa) a la radiación.

4.1. FOTO-SPME.

El proceso de fotodegradación en fibra (foto-SPME) consta de dos etapas. En primer lugar, se lleva a cabo la **extracción mediante SPME** de los analitos objetivo, empleando las condiciones óptimas de SPME en cada caso (ver tabla III.4, apartado 3.2, de esta sección).

Por tanto, el primer paso de la foto-SPME es la SPME (en la figura III.1 se muestra la extracción mediante HS-SPME). Una vez finalizado el tiempo de extracción correspondiente, los compuestos orgánicos objetivo se encuentran ab/adsorbidos en el recubrimiento polimérico de la fibra de SPME.

Después de esta primera etapa (SPME), el paso siguiente es la **exposición de la fibra a la radiación** durante el tiempo correspondiente y posterior inyección en el sistema cromatográfico (figura III.2).

En este trabajo se han empleado distintos tipos de radiación:

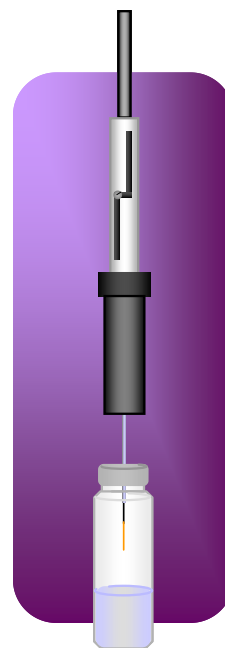


Figura III. 1. Primer paso de la foto-SPME: extracción.

- **Radiación UV** procedente de un fotorreactor diseñado en nuestro laboratorio, equipado con dos lámparas de mercurio de baja presión de 8 y de 10 W de potencia, que emiten a una longitud de onda de **254 nm** (figura III.3).
- Radiación procedente de un **simulador solar Suntest CPS** (Atlas Material Testing Solutions, Chicago, IL, EEUU) que emplea una lámpara de arco de xenón de 1500 W (NXe 1500B, Atlas) como fuente de radiación. La intensidad seleccionada fue de 550 W/m^2 , lo que corresponde a una dosis de luz de 1980 kJ/m^2 . La temperatura interna se ha mantenido a $35 \text{ }^\circ\text{C}$. La fibra se expone en el interior de un vial de cuarzo para protegerla de los potentes ventiladores del Suntest (figura III.4).
- **Luz solar natural**. La irradiación con luz solar natural se ha llevado a cabo en días con cielo completamente azul, durante el verano (13 y 14 de Julio de 2004), en el tejado de nuestro Instituto en la Universidad de Santiago de Compostela (Santiago de Compostela, $42^\circ 52' \text{ N}$, $8^\circ 33' \text{ W}$), de las 10 a.m. a las 8 p.m. El tiempo total de exposición ha sido de 20 horas en dos días. Estos experimentos se han realizado con el BDE 47. La fibra se coloca en posición horizontal y se gira con el objetivo de que la incidencia de los rayos del sol sea la mayor posible. La disposición de la fibra en estas pruebas se muestra en la figura III.5.

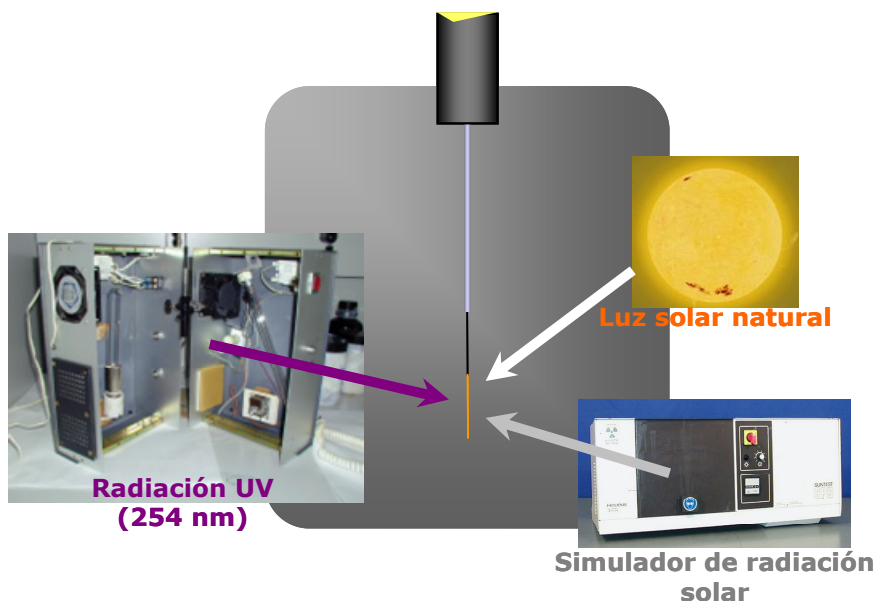


Figura III.2. Segundo paso de la foto-SPME: irradiación.

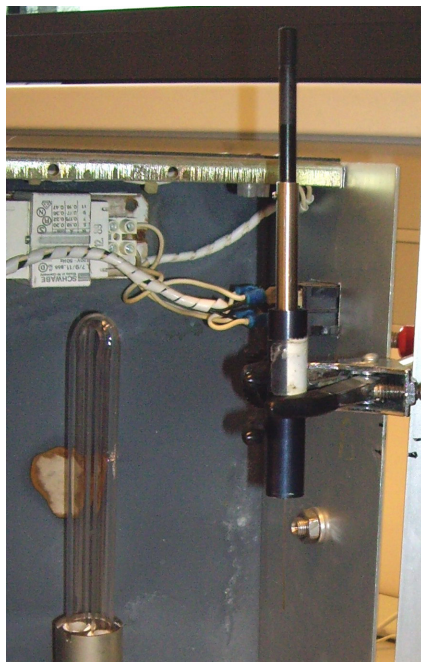


Figura III.3. Disposición de la fibra en el fotorreactor y fotorreactor con lámparas UV.



Figura III.4. Disposición de la fibra en el simulador solar y simulador solar Suntest.

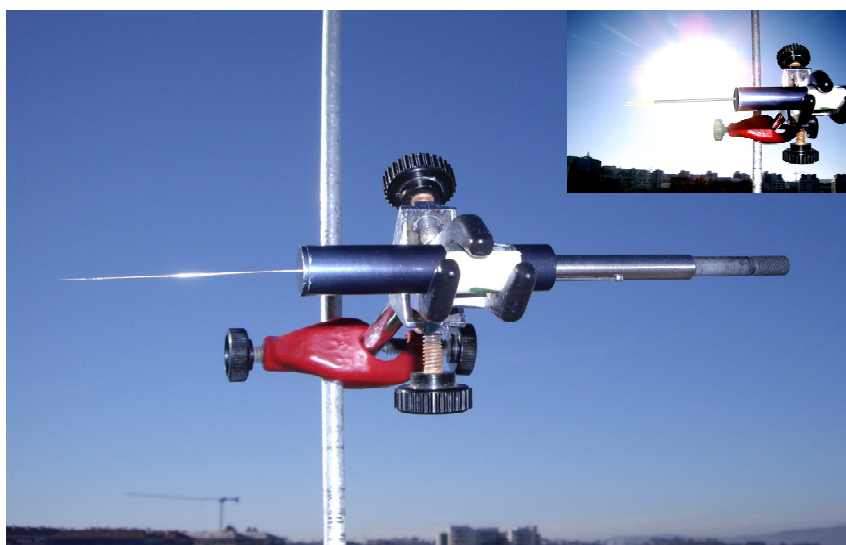


Figura III.5. Disposición de la fibra en las pruebas con radiación solar natural.

Para tener una visión global de las longitudes de onda a las que emiten las distintas fuentes de radiación empleadas en este trabajo, en la figura III.6 se muestra el espectro de emisión solar y se indica la zona en la que emiten las lámparas UV y el simulador solar.

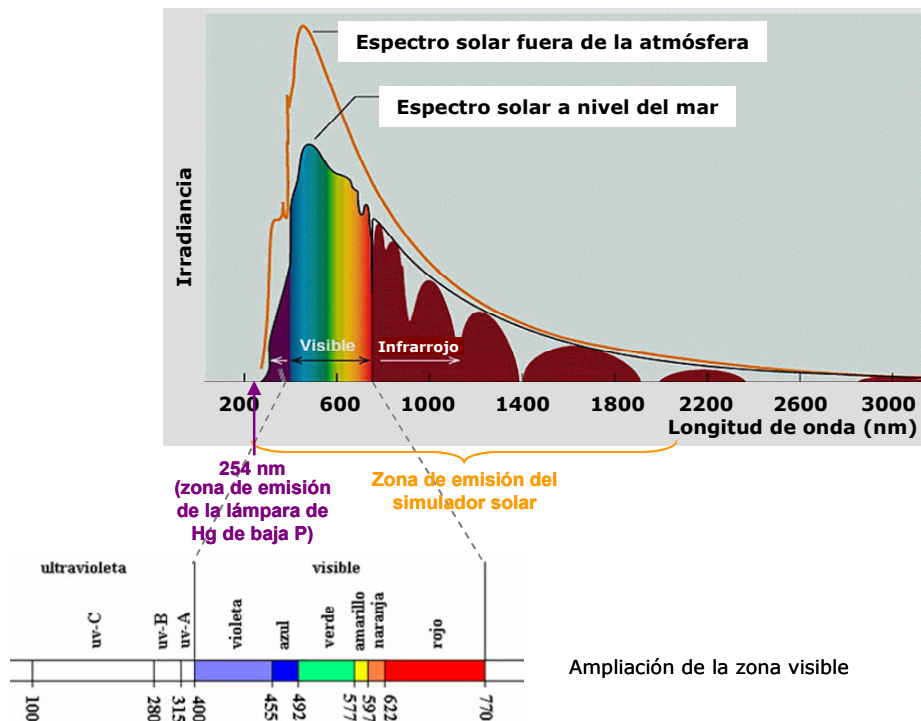


Figura III.6. Espectro de emisión solar, zonas de emisión de la lámpara UV y del simulador solar y ampliación de la zona visible.

Una vez que ha pasado el tiempo de irradiación correspondiente, la fibra se inserta directamente en el inyector del cromatógrafo de gases y se procede a su análisis usando como sistema de detección el detector de captura electrónica o el espectrómetro de masas (apartado 5 de esta sección).

4.2. FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.

En cuanto al proceso de fotodegradación acuosa, se invierten los pasos. En primer lugar, se lleva a cabo la **exposición a la radiación de la disolución** acuosa de los analitos cuya fotodegradación se desea estudiar (ver figura III.7). Para ello se emplean dos cubetas de cuarzo de 3 mL cada una.

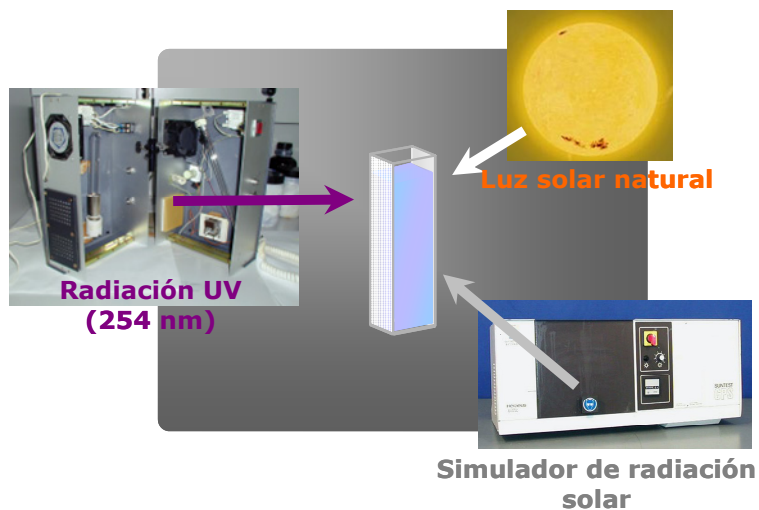


Figura III.7. Primer paso de la fotodegradación acuosa: irradiación.

En segundo lugar, la disolución acuosa (ya fotolizada) se trasvasa a un vial de vidrio y se procede a la **extracción mediante SPME** de los analitos originales y los fotoproductos que puedan haberse generado en su fotodegradación (figura III.8). Al igual que en la foto-SPME, se seleccionan las condiciones óptimas de extracción del compuesto padre (apartado 3.2 de esta sección). Por último, transcurrido el tiempo de extracción correspondiente, se inyecta la fibra con los analitos y fotoproductos que se hayan extraído en el sistema cromatográfico.

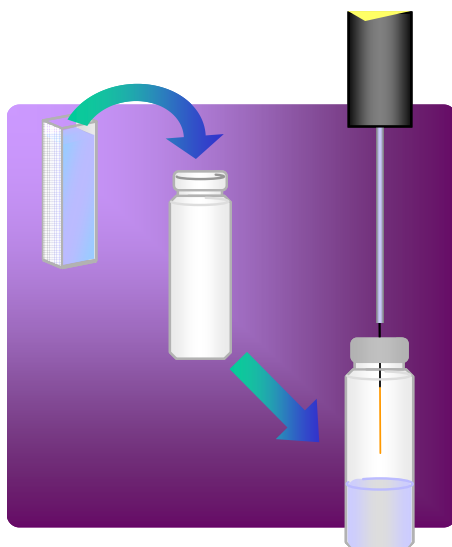


Figura III.8. Segundo paso de la fotodegradación acuosa: extracción.

4.3. TESTS DE OSCURIDAD Y TÉRMICO.

Se han realizado los ensayos de oscuridad y térmico para todos los compuestos. En el **test de oscuridad**, la fibra con los analitos absorbidos o la propia disolución acuosa, se introduce en el fotorreactor, protegiendo, la fibra o la disolución, de la radiación con papel de aluminio durante 30 o 60 minutos (según el compuesto estudiado). Transcurrido ese tiempo se procede a la desorción de la fibra en el inyector del cromatógrafo de gases, o a la SPME de la disolución acuosa y posterior análisis, dependiendo si estamos probando la foto-SPME o la fotodegradación acuosa.

En el **test térmico**, la fibra, después de la SPME, se introduce en una estufa a 50 °C durante el tiempo correspondiente y pasado ese tiempo se inyecta en el sistema cromatográfico. Esta temperatura es superior a la que realmente hay en el interior del fotorreactor con las dos lámparas encendidas, donde oscila entre los 20 y los 23 °C, o en el simulador solar (35 ° C). Obviamente, también es una temperatura muy superior a la temperatura media de Julio en Santiago de Compostela (ensayos con luz solar natural).

Al realizar estos tests se verifica que no existen pérdidas por degradación térmica, volatilización o adsorción de los analitos en las paredes de los viales de cuarzo (en el caso de la fotodegradación acuosa); y, por tanto, que la reducción de la respuesta analítica de los compuestos estudiados, al exponer la fibra o la disolución a la radiación, se debe exclusivamente a su fotodegradación.

5. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO Y DETECCIÓN.

5.1. CROMATÓGRAFO DE GASES-DETECTOR DE CAPTURA ELECTRÓNICA (GC-ECD).

El cromatógrafo de gases es un Hewlet-Packard modelo HP-5890, provisto de un inyector split/splitless y un detector de captura electrónica (^{63}Ni). El programa empleado para la adquisición y procesado de los datos es: HPChemStation (Hewlet-Packard). La columna capilar instalada en este equipo es una CPSil-8 de 25 m de longitud \times 0.25 mm de diámetro interno \times 0.25 μm de espesor de fase (5% Difenildimetilsiloxano).

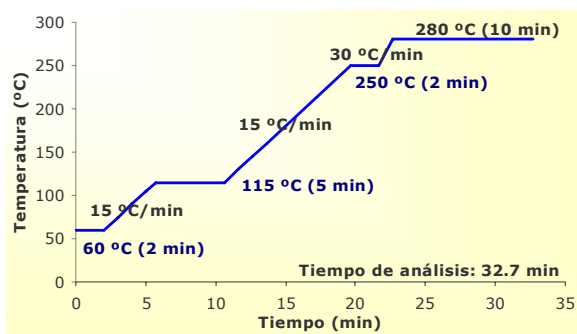


Figura III.9. Programa de temperaturas empleado en los estudios del DDT (GC-ECD).

Las condiciones cromatográficas seleccionadas se recogen en la tabla III.5 y el programa de temperaturas del horno cromatográfico está representado en la figura III.9. Este equipo se ha utilizado en las pruebas previas del DDT (irradiación sobre distintos recubrimientos poliméricos de SPME y los tests de oscuridad y térmico).

Tabla III.5. Parámetros cromatográficos GC-ECD.

GC-ECD (HP-5890)	
Inyector	Splitless 2 min
Temperatura inyector	260-290 °C
Purga del septum (N_2)	2.8 mL/min
Presión en cabeza de columna	6 psi
Flujo de split (N_2)	50 mL/min
Flujo en columna (N_2)	1.2 mL/min
Flujo del gas auxiliar (N_2)	47.5 mL/min
Temperatura del detector	280 °C

5.2. CROMATÓGRAFO DE GASES-ESPECTRÓMETRO DE MASAS (GC-MS).

5.2.1. EQUIPOS EMPLEADOS.

- **Cromatógrafo de gases Varian CP-3800** (Varian Chromatography Systems, Walnut Creek, CA, EEUU) equipado con un inyector 1079 split/splitless, acoplado a un **espectrómetro de masas con trampa de iones Varian Saturn 2000** (Varian Chromatography Systems). El sistema es controlado por el software Saturn GC-MS Workstation v 5.4 (figura III.10).



Figura III.10. GC Varian 3800-MS Varian Saturn 2000.



Figura III.11. GC Varian 3400 CX-MS Varian Saturn 3.

- **Cromatógrafo de gases Varian Star 3400 CX** (Varian Chromatography Systems, Walnut Creek, CA, EEUU) equipado con un inyector 1079 split/splitless, acoplado a un **espectrómetro de masas con trampa de iones Varian Saturn 3** (Varian Chromatography Systems) (figura III.11). Este equipo se ha empleado en los experimentos con luz UV del triclosán.
- **Cromatógrafo de gases Trace** (ThermoFinnigan, Austin, TX, EEUU) equipado con un inyector Merlin Microseal Septum System y acoplado a un **espectrómetro de masas cuadrupolo Trace** (ThermoFinnigan). El software que emplea el sistema para el control, condiciones generales de operación y adquisición de los espectros de masas es el Xcalibur 1.2. Este equipo se ha utilizado sólo en los experimentos realizados con el simulador solar Suntest.

5.2.2. PARÁMETROS CROMATOGRÁFICOS.

En todos los casos se empleó helio como gas portador con un flujo constante de 1.2 mL/min. Excepto en los estudios del DDT que fue de 1.4 mL/min y para las nitro musks de 1.3 mL/min. En el cromatógrafo de gases Varian 3400 CX, la presión de gas portador se fijó en 8 psi.

En todos los casos el inyector fue programado para volver al modo split (con división de flujo) después de 2 min desde el comienzo del análisis. El flujo de split ha sido en todos los experimentos de 50 mL/min. Los restantes parámetros cromatográficos se detallan en la tabla III.6.

Tabla III.6. Parámetros cromatográficos.

Compuestos	Columna	Programa de temperaturas*	Temperatura inyector (°C)
Estudios Suntest (BDEs y triclosán) (Trace GC)	ZB-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm	60°C (2min), 15°C/min, 250°C, 5°C/min, 280°C (8min)	280
DDT, DDE y DDD	BP-1, 25 m × 0.32 mm × 0.17 μm	60 °C (2min), 15 °C/min, 115 °C (5 min), 3 °C/min, 175 °C, 30 °C/min, 250 °C (2 min), 5 °C/min, 280 °C (10 min)	270
PentaBDE	CPSil 8, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm	60°C (2min), 30°C/min, 250°C, 5°C/min, 280°C (8min)	280
BDEs individuales	HP-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm	60°C (2min), 15°C/min, 250°C, 5°C/min, 280°C (8min) ¹	280
Pesticidas	WCOT Fused Silica, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm CP-Sil 8 Low Bleed/MS	55°C (2min), 8°C/min, 210°C, (20min), 10°C/min, 280°C (0min)	270
Triclosán	HP-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm	60°C (2min), 15°C/min, 210°C, (0min), 10°C/min, 280°C (2min)	280
Fragancias sintéticas	VA-5MS, 25 m × 0.25 mm × 0.25 μm	40°C (2min), 15°C/min, 280°C, (5min)	270

*El tiempo entre paréntesis es el tiempo que se mantiene el horno a la temperatura final de la rampa

¹ Para optimizar la separación de los fotoproductos que se pueden generar, se ha ralentizado la rampa de temperatura de 30 a 15 °C/min.

5.2.3. PARÁMETROS DE LOS ESPECTRÓMETROS DE MASAS.

Los dos **espectrómetros de masas con trampa de iones** empleados han operado, en todos los casos, en el modo de ionización por impacto electrónico (EI) a 70 eV. Los demás parámetros experimentales se especifican en la tabla III.7.

Las condiciones de operación del **espectrómetro de masas cuadrupolo** Trace, fueron las siguientes: Temperaturas de la fuente de iones y de la línea de transferencia de 200 y 280 °C, respectivamente, mientras que la corriente de emisión fue de 150 μ A.

Tabla III.7. Parámetros seleccionados en espectrometría de masas (trampa de iones).

Compuestos	Temperatura (°C)			Intensidad de corriente del filamento (μ A)	Rango de masas (m/z)
	Trampa	Manifold	Línea de transferencia		
DDT, DDE y DDD	250	50	280	15	45-325
BDEs	250	120	280	15	100-650
Pesticidas	250	120	280	10	40-650
Triclosán	250	220	290	11	40-400
Fragancias sintéticas	200	50	280	23	35-500

6. LIMPIEZA DEL MATERIAL Y GESTIÓN DE RESIDUOS.

Debido a que, en general, los compuestos estudiados tienen una elevada toxicidad y persistencia, el material empleado debe ser lavado escrupulosamente y siempre justo después de su utilización para evitar la adsorción de los analitos en las paredes de vidrio del recipiente que los contiene. Matraces, viales y vasos de precipitados se han lavado llevando a cabo el siguiente procedimiento:

- 3 lavados con agua de grifo bajo campana extractora (fracciones que se recogen como residuos líquidos acuosos de contaminantes orgánicos).
- 3 lavados con acetona bajo campana extractora (fracciones que se recogen como residuos líquidos orgánicos de contaminantes orgánicos).
- 3 lavados con agua de grifo.
- 3 lavados con agua milli-Q.
- 1 lavado con acetona (fracción que se recoge como residuo orgánico no clorado normal).

En cuanto a la gestión de los residuos originados, se han dividido entre acuosos y orgánicos. Los orgánicos a su vez se dividen en dos: los que contienen contaminantes orgánicos y los que no. Todos se almacenan en contenedores de 25 L de capacidad.

Durante la realización de este trabajo también se generan residuos sólidos (todo el material desechable empleado), que se almacenan en un contenedor de 100 L.

Todos los contenedores, una vez llenos, han sido recogidos por la Unidad de Gestión de Residuos Peligrosos integrada en el Servicio de Prevención de Riesgos Laborales de la Universidad de Santiago de Compostela.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M. Polo, G. Gomez-Noya, J. B. Quintana, M. Llupart, C. García-Jares, R. Cela. Development of a solid-phase microextraction gas chromatography/tandem mass spectrometry method for polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in water samples. *Analytical Chemistry*, 76 (2004) 1054-1062.
- [2] J. P. Pérez-Trujillo, S. Frías, M. J. Sánchez, J. E. Conde, M. A. Rodríguez-Delgado. Determination of organochlorine pesticides by gas chromatography with solid-phase microextraction. *Chromatographia*, 56 (2002) 191-197.
- [3] C. G. Zambonin, A. Aresta, T. Nilsson. Analysis of organochlorine pesticides by solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82 (2002) 651-657.
- [4] C. Gonçalves, M. F. Alpendurada. Solid-phase micro-extraction-gas chromatography-(tandem) mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities. *Journal of Chromatography A*, 1026 (2004) 239-250.
- [5] C. García-Jares, M. Llupart, M. Polo, C. Salgado, S. Macías, R. Cela. Optimisation of a solid-phase microextraction method for synthetic musk compounds in water. *Journal of Chromatography A*, 963 (2002) 277-285.
- [6] P. Canosa, I. Rodríguez, E. Rubi, R. Cela. Optimization of solid-phase microextraction conditions for the determination of triclosan and possible related compounds in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1072 (2005) 107-115.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. FOTODEGRADACIÓN DEL DDT.	119
2. FOTODEGRADACIÓN DE OTROS PESTICIDAS.	165
3. FOTODEGRADACIÓN DE RETARDANTES DE LLAMA: PBDEs.	195
4. FOTODEGRADACIÓN DE FRAGANCIAS SINTÉTICAS.	239
5. FOTODEGRADACIÓN DE TRICLOSÁN.	267

1. FOTODEGRADACIÓN DEL DDT.

1.1. PRUEBAS PREVIAS: ENSAYO DE IRRADIACIÓN SOBRE DISTINTAS FIBRAS Y CONFIRMACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN.	121
1.2. CINÉTICA DE FOTODEGRADACIÓN DEL <i>p,p'</i> -DDT: FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.	124
1.3. FOTOPRODUCTOS DEL <i>p,p'</i> -DDT.	127
1.3.1. FOTO-SPME.	127
1.3.2. FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.	134
1.3.3. CINÉTICAS DE LOS FOTOPRODUCTOS E IMPUREZAS DEL <i>p,p'</i> -DDT.	137
1.4. INFLUENCIA DE LA POTENCIA DE IRRADIACIÓN EN LA DEGRADACIÓN FOTOQUÍMICA DEL <i>p,p'</i> -DDT.	140
1.4.1. CINÉTICA DE FOTODEGRADACIÓN (8 W).	141
1.4.2. FOTOPRODUCTOS (8 W).	142
1.4.3. CINÉTICAS DE LOS FOTOPRODUCTOS E IMPUREZAS DEL <i>p,p'</i> -DDT (8 W).	144
1.5. FOTODEGRADACIÓN DEL <i>o,p'</i> -DDT.	147
1.5.1. CINÉTICA DE FOTODEGRADACIÓN DEL <i>o,p'</i> -DDT: FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.	147
1.5.2. FOTOPRODUCTOS E IMPUREZAS DEL <i>o,p'</i> -DDT: FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.	149
1.6. FOTODEGRADACIÓN DEL <i>p,p'</i> -DDE Y DEL <i>p,p'</i> -DDD.	154
1.7. RUTAS DE FOTODEGRADACIÓN DEL <i>p,p'</i> -DDT.	159
1.8. CONCLUSIONES.	161
BIBLIOGRAFÍA.	163

1. FOTODEGRADACIÓN DEL p,p' -DDT.

1.1. PRUEBAS PREVIAS: ENSAYO DE IRRADIACIÓN SOBRE DISTINTAS FIBRAS Y CONFIRMACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN.

El principal objetivo de este trabajo es verificar la capacidad de la foto-SPME (sección III, apartado 4.1) como un procedimiento que nos permita estudiar el comportamiento fotoquímico de distintos contaminantes orgánicos.

En esta sección se estudiará la fotodegradación del p,p' -DDT. En primer lugar, se debe comprobar la **posibilidad de que se produzca la degradación fotoquímica del DDT al exponer a la radiación UV los diferentes recubrimientos poliméricos** con los que, previamente, se ha extraído este compuesto mediante SPME.

Para ello se han llevado a cabo ensayos utilizando 5 mL de la disolución acuosa con 0.5 ng/mL de p,p' -DDT. Para cada recubrimiento polimérico se realiza en primer lugar un **control**, esto es, **la fibra se inserta directamente en el inyector del cromatógrafo después de la extracción** mediante HS-SPME a 100 °C (sección III, apartado 3.2), sin exponer ésta a la radiación UV. Una vez obtenidos los resultados de este control, se realizan las **pruebas con irradiación UV de la fibra**. En este caso, después de la SPME la fibra se expone a la radiación (254 nm, 18 W) durante 30 minutos y transcurrido ese tiempo se procede al análisis cromatográfico. Se ha empleado el GC-ECD como instrumento de separación y detección (sección III, apartado 5.1). Los resultados obtenidos en estas pruebas se muestran en la figura IV.1.1.

La única fibra sobre la que se produce una **reducción de la respuesta analítica**, en el tiempo estudiado, es la recubierta con **PDMS**. Esta reducción es del 99%, mientras que para el resto de los recubrimientos poliméricos, las respuestas obtenidas en el control (sin irradiar la fibra) y después de su irradiación son estadísticamente iguales en todos los casos.

Estos resultados a priori resultan algo "extraños". ¿Por qué el DDT solamente se fotodegrada cuando se encuentra absorbido en el recubrimiento de PDMS? ¿Por qué sobre las otras fibras que tienen una cierta proporción de PDMS no se observa reducción en la cantidad de DDT?. Se barajan dos posibilidades para responder a estas preguntas:

- ✓ La fuerte absorción de radiación por parte de los polímeros que componen las otras fibras, y
- ✓ Cambios en la configuración electrónica del compuesto en estos recubrimientos que impidan que la molécula absorba la radiación.

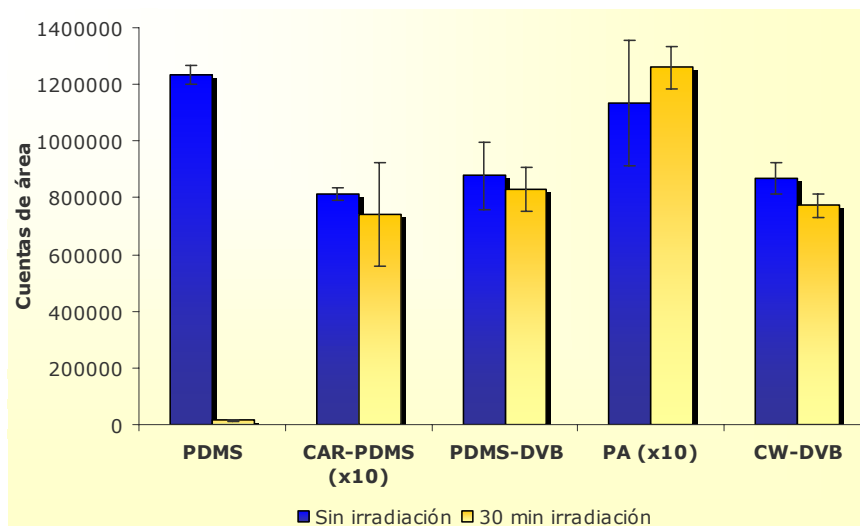


Figura IV.1.1. Ensayos de irradiación sobre distintas fibras.

Como conclusión de índole práctica, **para el resto de las pruebas** que se llevarán a cabo **se empleará la fibra de SPME recubierta de PDMS**. Esta fibra, además, es la que presenta **mayor afinidad por el DDT** como puede verse en la figura IV.1.1.

Ahora se puede afirmar que la concentración de DDT en la fibra de PDMS se reduce drásticamente después de haberla irradiado con luz UV durante 30 min. El siguiente paso consiste en **confirmar que esa reducción de la respuesta analítica se debe exclusivamente a procesos fotoquímicos** y no a otros fenómenos físicos, como la volatilización, o físico-químicos, como la degradación térmica.

Para ello se han realizado dos tipos de ensayos: **el test térmico y el test de oscuridad** (sección III, apartado 4.3). Para llevar a cabo el test térmico, después de realizar la HS-SPME de la disolución acuosa del *p,p'*-DDT (en las mismas condiciones que en los ensayos de fotodegradación sobre distintos recubrimientos comerciales), la fibra con el analito ya absorbido se introduce en una estufa a 50 °C durante 30 minutos. El test de oscuridad consiste en realizar una foto-SPME del mismo modo que en las pruebas anteriores, pero evitando que la radiación UV llegue a la fibra. Para ello, la fibra de PDMS, después de la extracción, se introduce en un vial de vidrio y éste se recubre con papel de aluminio. El conjunto se introduce en el fotorreactor durante

30 minutos. En ambos casos, después del tiempo correspondiente se ha procedido al registro de la respuesta obtenida mediante GC-ECD. Los resultados obtenidos se muestran en la figura IV.1.2.

Los valores obtenidos en el test térmico u oscuro son estadísticamente iguales a los obtenidos en las pruebas en las que la fibra, después de la SPME, no se expone a la radiación UV. Por tanto, se puede concluir, que la **disminución de la respuesta analítica del pesticida en las pruebas en las que la fibra es irradiada se debe a que el p,p' -DDT se degrada fotoquímicamente** en estas condiciones, y esta fotodegradación tiene lugar de un modo prácticamente completo.

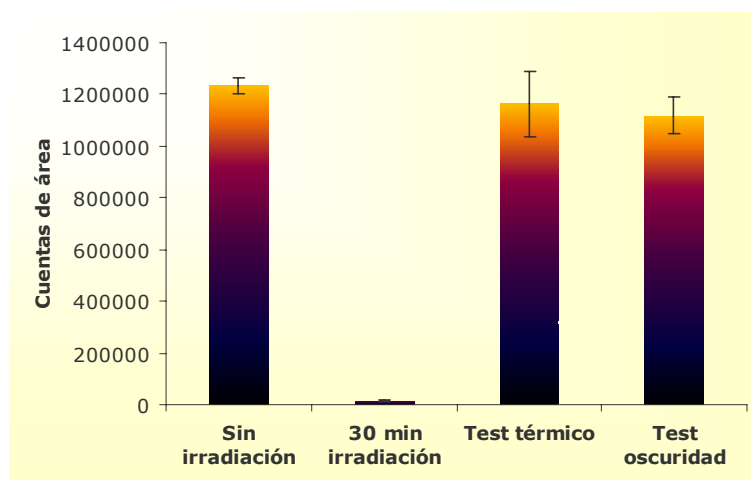


Figura IV.1.2. Comparación entre las pruebas sin irradiación UV, 30 minutos de irradiación, tests térmico y de oscuridad, en fibra de PDMS.

Por lo tanto, en estos ensayos previos, se han obtenido varias conclusiones importantes. En primer lugar, **la fibra que presenta mayor eficiencia para la extracción del p,p' -DDT** mediante SPME es la de **PDMS**; que **sólo cuando el DDT se encuentra absorbido en esta fibra se degrada de un modo significativo**; y, por último, la **disminución** de la respuesta analítica del compuesto estudiado **se debe exclusivamente a procesos fotoquímicos**.

En este punto, parece que es viable realizar estudios de fotodegradación en fibra utilizando el recubrimiento polimérico de PDMS. Se intuye fácilmente cuáles serían las **ventajas** de poder llevar a cabo estudios fotoquímicos con esta técnica: se trataría de un método simple y rápido, que no requiere el uso de disolventes orgánicos, ni tediosos pasos de extracción tras la irradiación de la disolución y, además, se minimiza la posibilidad de que se produzcan pérdidas de los

compuestos formados en estos pasos de extracción, ya que estos se generan "in-situ" en la propia fibra.

Otro aspecto que se puede destacar, es la protección del DDT frente a la fotodegradación cuando se emplea para la extracción mediante SPME cualquiera de los otros recubrimientos poliméricos.

Los estudios de fotodegradación en fibra servirán, como se detalla a continuación, para conocer la velocidad de fotodegradación del DDT, los fotoproductos a los que da lugar y si estos fotoproductos son estables o, por el contrario, si son también sensibles a la radiación UV.

1.2. CINÉTICA DE FOTODEGRADACIÓN DEL p,p' -DDT: FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.

Se ha estudiado la cinética de fotodegradación del p,p' -DDT cuando éste se expone a radiación UV con una potencia de radiación de 18 W. Este estudio se ha realizado, en primer lugar, empleando la técnica de foto-SPME y luego siguiendo el método "clásico" (exposición de la disolución acuosa a la radiación: fotodegradación en agua). El objetivo es comprobar si el comportamiento frente a la radiación UV de este pesticida cuando está absorbido en una fibra de PDMS es representativo de lo que sucede cuando está disuelto en agua. Esto es, validar la aplicación de la SPME como soporte para estudiar la fotodegradación del DDT, de modo que la SPME no sólo se emplea como técnica de extracción, sino que además esta fotodegradación tiene lugar en la propia fibra de PDMS.

La **cinética de fotodegradación del p,p' -DDT** ha sido monitorizada estudiando la **influencia del tiempo de irradiación sobre la concentración de este compuesto en la fibra y en la disolución acuosa**, empleando como sistema de separación y detección un GC-MS (sección III, 5.2).

Para el estudio de **foto-SPME** (sección III, 4.1), se han empleado viales de 22 mL con 5 mL de una disolución acuosa con 20 ng/mL de p,p' -DDT. El tiempo de extracción en el espacio de cabeza (HS) del vial termostatzado a 100 °C fue de 30 minutos en todos los casos. Después de cada extracción la fibra se introduce en el fotorreactor y se expone a la radiación UV el tiempo correspondiente (2, 5, 10, 15, 20, 30 y 60 min). Es necesario siempre realizar una prueba control, esto es, inyectar la fibra directamente después de realizar la SPME en el sistema cromatográfico.

Para llevar a cabo la **fotodegradación acuosa** (sección III, 4.2), se ha empleado una disolución acuosa de la misma concentración de p,p' -DDT que en los estudios de foto-SPME, 20 ng/mL. En este caso, la irradiación UV es previa al proceso de extracción. Para ello, se emplean dos cubetas de cuarzo con 3 mL cada una de la disolución mencionada. A continuación se realizan los ensayos exponiendo la disolución a la radiación durante 2, 5, 10, 15, 20, 30 y 60 minutos. Transcurrido el tiempo correspondiente, el contenido de las cubetas se vierte en un vial de 22 mL y se procede a la extracción mediante SPME en las mismas condiciones que en el estudio de foto-SPME. Evidentemente, como en el procedimiento de foto-SPME, es necesario realizar siempre un control sin irradiar la disolución. En los dos casos las pruebas se han realizado por duplicado y en días diferentes.

Los resultados obtenidos mediante ambos procedimientos se muestran en la figura IV.1.3. Como puede observarse, la cinética de fotodegradación del p,p' -DDT es ligeramente más rápida cuando se produce en medio acuoso. De todos modos, las diferencias existentes no son prácticamente significativas. La fotodegradación de este pesticida en estas condiciones es un proceso rápido y, tan sólo se requieren 10 y 15 minutos de exposición de la disolución y de la fibra, respectivamente, para que ésta sea prácticamente completa. Después de estos tiempos de irradiación, permanece en la disolución y en la fibra menos de un 6% del contenido de DDT inicial.

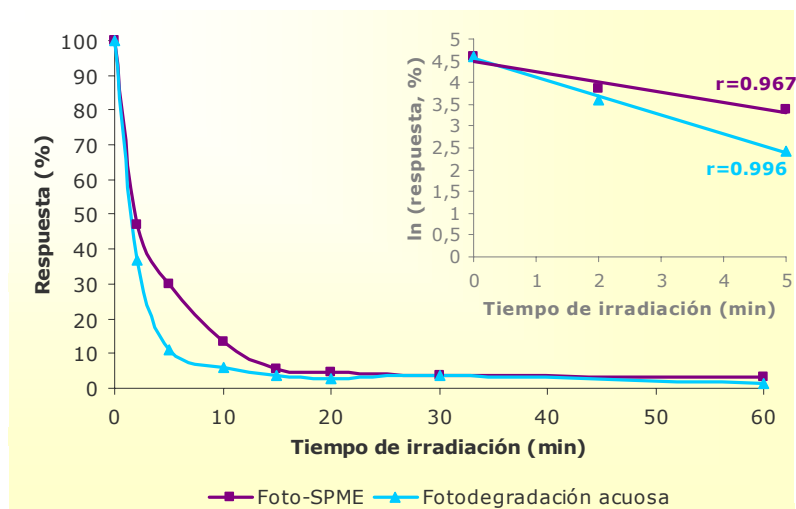


Figura IV.1.3. Estudio de la cinética de fotodegradación del p,p' -DDT mediante foto-SPME y fotodegradación acuosa.

En la figura IV.1.3, también se representa el gráfico que muestra la dependencia del logaritmo de la respuesta del p,p' -DDT respecto al tiempo de irradiación. Estos gráficos permiten determinar el orden de la reacción y el tiempo de vida media (tiempo necesario de exposición UV

para que la concentración de un compuesto se reduzca a la mitad de la inicial) correspondiente (sección II, 1.5). Como puede verse, el p,p' -DDT sigue una cinética de primer orden en las condiciones estudiadas. Esto quiere decir, que la velocidad de fotodegradación es independiente de la concentración inicial de compuesto, en el agua o en la fibra. La tabla IV.1.1 muestra los resultados de los datos cinéticos calculados para el p,p' -DDT mediante foto-SPME y fotodegradación acuosa.

Tabla IV.1.1. Datos cinéticos del p,p' -DDT.

Procedimiento	k_{ap} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
Foto-SPME	0.235	2.95
Fotodegradación acuosa	0.436	1.59

En la figura IV.1.4, se muestran los cromatogramas por ion (m/z 236) solapados obtenidos en el estudio de fotodegradación del p,p' -DDT mediante foto-SPME. En ellos puede observarse claramente el descenso de la cantidad de compuesto en la fibra a medida que aumenta el tiempo de exposición a la radiación UV de la misma.

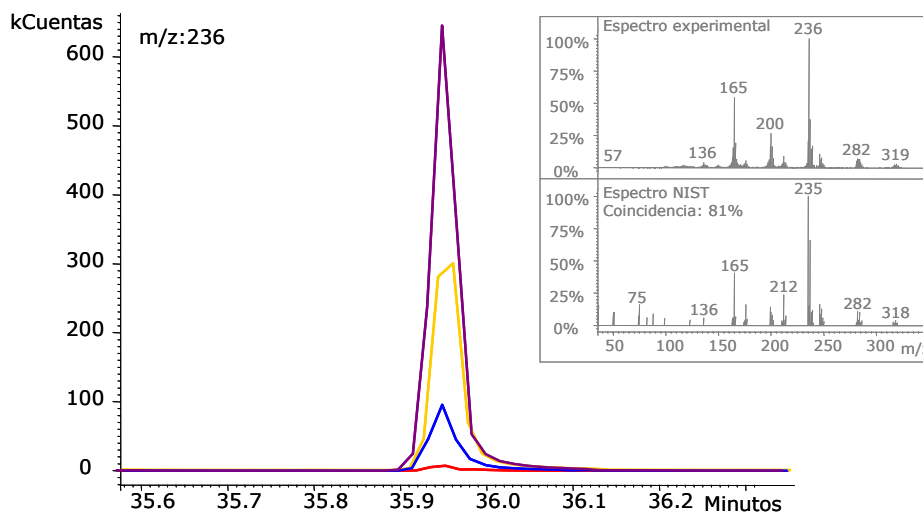


Figura IV.1.4. Superposición de cromatogramas correspondientes al p,p' -DDT obtenidos sin irradiar la fibra (línea violeta) y exponiéndola a la radiación UV durante: 2 min (línea amarilla), 10 min (línea azul) y 60 min (línea roja).

También se muestra en la figura IV.1.4 la comparación del espectro de masas obtenido experimentalmente y el bibliográfico procedente de la librería de espectros de masas NIST (NIST Mass Spectral Database v 2.0). Debido a la facilidad de la pérdida del grupo CCl_3 , su EI-MS (Espectro de masas obtenido por impacto electrónico) muestra una débil intensidad del grupo de iones perteneciente al ion molecular (m/z 352) y, por tanto, su pico base se corresponde al

clúster con m/z 235. El siguiente grupo de iones que presenta mayor intensidad es a m/z 165 que se corresponde con la pérdida del grupo CCl_3 y los dos átomos de cloro de los anillos aromáticos.

1.3. FOTOPRODUCTOS DEL p,p' -DDT.

1.3.1. FOTO-SPME.

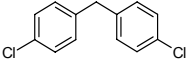
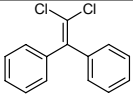
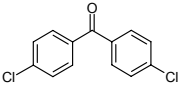
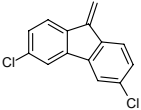
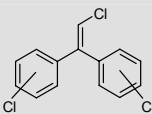
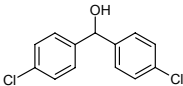
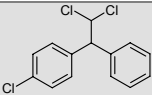
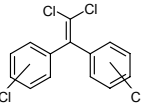
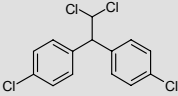
La fotodegradación del compuesto estudiado no sólo se confirma por la reducción de la respuesta cromatográfica que se produce al irradiar la fibra y la disolución, sino también por la **identificación de nuevos picos cromatográficos** que no aparecen cuando la fibra, con el p,p' -DDT ya absorbido, no se ha irradiado con las lámparas de luz UV. Estos nuevos picos que surgen en el cromatograma corresponden a los **fotoproductos** que se generan cuando el p,p' -DDT reacciona a través de distintos procesos fotoquímicos. La identificación de estos fotoproductos se ha llevado a cabo con ayuda de la librería de espectros de masas NIST (NIST Mass Spectral Database v 2.0) y de la bibliografía, puesto que varios autores [1-11] han estudiado la fotodegradación del p,p' -DDT en diversas condiciones (sección II, 3.4).

Al observar con detenimiento los cromatogramas obtenidos cuando la fibra de PDMS se expone a la radiación UV durante los tiempos correspondientes seleccionados (2, 5, 10, 15, 20, 30 y 60 minutos) y compararlos con el control, se pueden observar diferentes situaciones. Así, se han identificado **compuestos que aparecen en la prueba control** y que, o bien son impurezas del patrón de p,p' -DDT, o bien son productos de degradación de ese mismo patrón. La respuesta analítica de estas impurezas puede disminuir claramente al aumentar el tiempo durante el cual la fibra se expone a la radiación UV, o bien puede mantenerse constante e incluso aumentar a medida que el tiempo de irradiación aumenta. El otro tipo de **picos** identificados **no aparecen cuando no se irradia la fibra** y, por lo general, su concentración en la fibra va aumentando hasta un tiempo de exposición UV determinado, para luego disminuir cuando éste tiempo se prolonga. Estos picos se corresponden, claramente, con compuestos que son fotoproductos del p,p' -DDT.

La tabla IV.1.2 muestra las **impurezas y fotoproductos identificados** obtenidos mediante **foto-SPME**. Los compuestos que aparecen como impurezas del p,p' -DDT se indican en la última columna con un (+). Los iones de cuantificación se incluyen en la tabla, subrayados, en la columna correspondiente a los iones de identificación. DDE (1) y DDD se han identificado como los isómeros p,p' -DDE y p,p' -DDD, respectivamente, mediante inyección directa de una disolución en isoctano de los patrones puros de estos compuestos, por coincidencia en sus tiempos de retención cromatográfica y en sus espectros de masas.

Se han detectado doce compuestos, seis de los cuales aparecen en los cromatogramas obtenidos al inyectar la fibra de SPME sin irradiar.

Tabla IV.1.2. Fotoproductos e impurezas del *p,p'*-DDT (foto-SPME, 18 W).

Compuesto	Estructura	Tiempo de retención (min)	Iones de identificación	Prueba control
Bis(4-clorofenil)metano		31.8	<u>201,165,236</u>	
1,1-Dicloro-2,2-difeniletano		32.5	<u>178,248,213</u>	
4,4'-Diclorobenzofenona		33.1	<u>139,250,111</u>	
3,6-Dicloro-9-metileno fluoreno		33.5	<u>246,248,176</u>	
DDMU ¹ (1)		33.6		+
DDMU ¹ (2)		33.9	<u>212,282,284</u>	+
DDMU ¹ (3)		35.2		+
4,4'-Diclorobenzhidrol		33.7	<u>139,111,217</u>	
1,1-Dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano		34.1	<u>201,166,203</u>	+
DDE ² (1)		34.4	<u>318,246,281</u>	+
DDE ³ (2)		34.7		
<i>p,p'</i> -DDD ⁴		35.2	<u>235,237,165</u>	+

¹ DDMU: 1,1-Bis(clorofenil)-2-cloroetano.

² DDE (1): *p,p'*-DDE: 1,1-Dicloro-2,2-di(4-clorofenil) etileno.

³ DDE (2): 1,1-Dicloro-2,2-di(clorofenil) etileno eteno.

⁴ *p,p'*-DDD: 4,4'-Diclorodifenil dicloroetano.

De los **seis compuestos impurezas o productos de degradación** del patrón de p,p' -DDT, dos de ellos se caracterizan porque, claramente, su respuesta disminuye al aumentar el tiempo de exposición de la fibra a la radiación UV. Estos dos compuestos, de los cuales de momento no podemos afirmar con certeza que sean fotoproductos del DDT, son el p,p' -DDE y el p,p' -DDD. Como ya se ha comentado en la sección II apartado 3.4, varios autores afirman que ambos compuestos se obtienen como fotoproductos del p,p' -DDT [2,4-6].

En las figuras IV.1.5 y IV.1.6 se muestra la superposición de los cromatogramas obtenidos para el DDE y el p,p' -DDD, respectivamente, en la prueba control y en las pruebas de exposición UV de la fibra durante diferentes tiempos. En ellos se observa claramente como el DDE (1), p,p' -DDE, aparece en el cromatograma correspondiente a la inyección sin irradiación. Lo mismo sucede con el p,p' -DDD (figura IV.1.6), y en ambos casos, la respuesta analítica disminuye al aumentar el tiempo de irradiación UV.

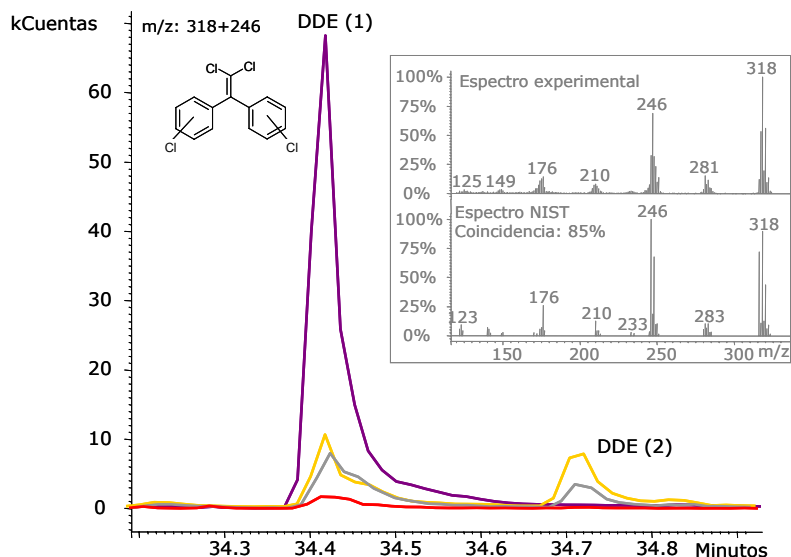


Figura IV.1.5. Superposición de cromatogramas correspondientes al DDE (1) (p,p' -DDE) y DDE (2) obtenidos sin exponer la fibra a la radiación (línea violeta) y exponiéndola 2 min (línea amarilla), 5 min (línea gris) y 60 min (línea roja).

En el caso del DDE, existe un doble enlace entre los carbonos α y β por lo que el EI-MS muestra que el grupo de iones correspondiente al ion molecular (m/z : 316) es abundante, al igual que el m/z 246 que se corresponde a la pérdida de dos átomos de cloro $[M-Cl_2]^+$.

El p,p' -DDD no tiene el doble enlace entre estos dos átomos de carbono, de modo que se produce fácilmente la pérdida de $CHCl_2$ y su espectro de masas será más similar al del p,p' -DDT,

esto es, el grupo de iones correspondiente al ion molecular (m/z 318) no se aprecia; y el pico base tiene m/z 235 que se corresponde con la pérdida de ese grupo $[M - \text{CHCl}_2]^+$.

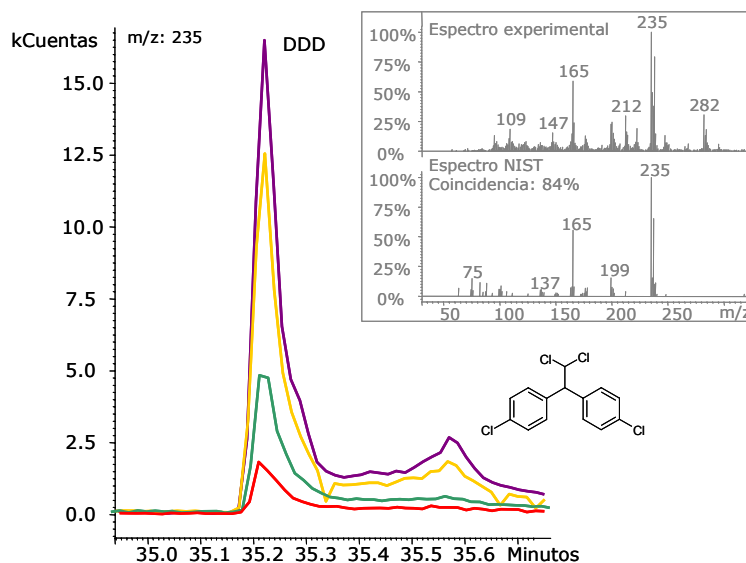


Figura IV.1.6. Superposición de cromatogramas correspondientes al p,p' -DDD, obtenidos sin exponer la fibra a la radiación (línea violeta) y exponiéndola 2 min (línea amarilla), 15 min (línea verde) y 60 min (línea roja).

Los otros cuatro compuestos que también se detectan cuando la fibra todavía no ha sido expuesta a la radiación UV son: los **tres isómeros del DDMU** (figura IV.1.7) y el **1,1-dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano** (figura IV.1.8). Pero en este caso, sus concentraciones en la fibra aumentan cuando los tiempos de irradiación son cortos y alcanzan el máximo de concentración a 2, 15 y 10 min, para el DDMU (1), (2) y (3), respectivamente; y a 5 min para el 1,1-dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano. Una vez que se sobrepasan estos tiempos, su respuesta comienza a disminuir gradualmente. Por lo tanto, estos compuestos se están generando a través de la degradación fotoquímica del p,p' -DDT o de alguna de sus impurezas.

El DDMU sigue una fragmentación similar al DDE debido a la presencia del doble enlace entre los carbonos α y β . Su ion molecular m/z 282 tiene una abundancia próxima al 80% y el pico base corresponde a la pérdida de los dos átomos de cloro aromáticos $[M - \text{Cl}_2]^+$ (m/z 212).

En cambio, el 1,1-dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano muestra un débil ion molecular (m/z 284) y el pico base a m/z 201 contiene un átomo de cloro. La estructura, por tanto, es similar a la del p,p' -DDT y p,p' -DDD y su pico base se corresponde con la pérdida de CHCl_2 para generar un catión bencílico estable.

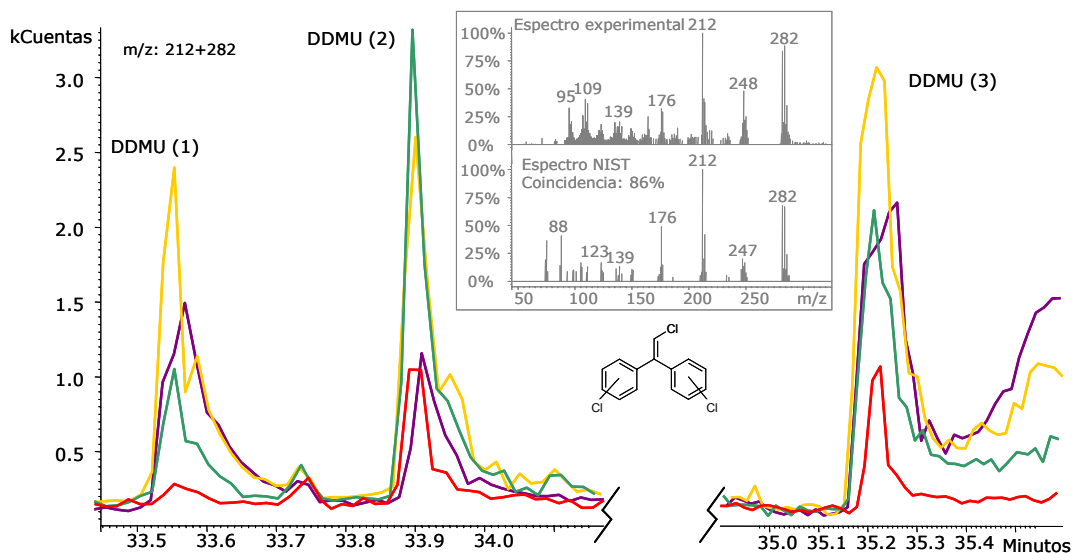


Figura IV.1.7. Superposición de cromatogramas correspondientes a los tres isómeros de DDMU, obtenidos sin exponer la fibra a la radiación (línea violeta) y exponiéndola 2 min (línea amarilla), 15 min (línea verde) y 60 min (línea roja).

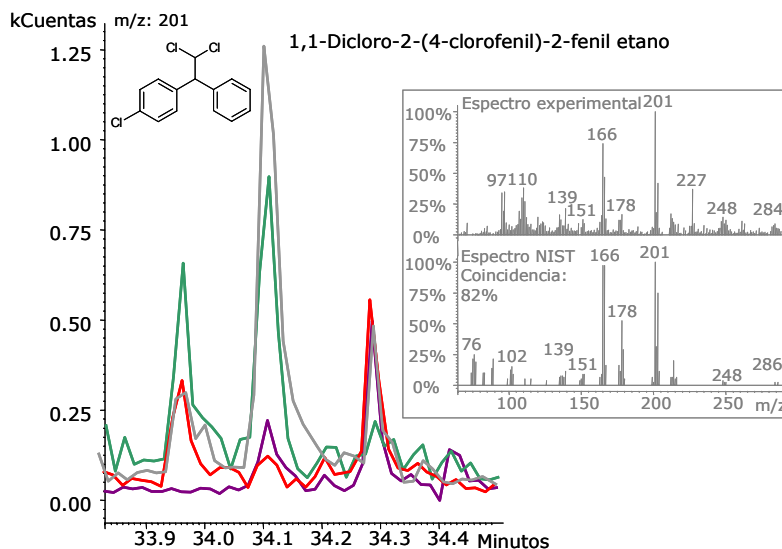


Figura IV.1.8. Superposición de cromatogramas correspondientes al 1,1-dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano, obtenidos sin exponer la fibra a la radiación (línea violeta) y exponiéndola 5 min (línea gris), 15 min (línea verde) y 60 min (línea roja).

Los otros **fotoproductos** que no se detectan cuando la fibra no se expone a la radiación UV son: Bis(4-clorofenil)metano; 1,1-dicloro-2,2-difenil eteno; 4,4-diclorobenzofenona; 9-diclorometileno fluoreno; 4,4-diclorobenzhidrol y uno de los isómeros del DDE, el DDE (2).

Un compuesto que se genera como fotoproducto del p,p' -DDT es uno de los isómeros del DDE detectados, el **DDE (2)**. Al contrario de lo que sucedía con el p,p' -DDE, este compuesto no aparece cuando la fibra no se expone a la radiación UV como puede verse en la figura IV.1.5 en comparación con su isómero que sí es una impureza o producto de degradación previo del p,p' -DDT.

Con un tiempo de retención de 31.8 min aparece un pico cuyo espectro de masas muestra un ion molecular a m/z 236 formando un grupo de iones de un compuesto aparentemente diclorado. El pico base, m/z 201, se corresponde a la pérdida de un átomo de cloro $[M-Cl]^+$. Este compuesto es identificado como **bis(4-clorofenil)metano** (figura IV.1.9).

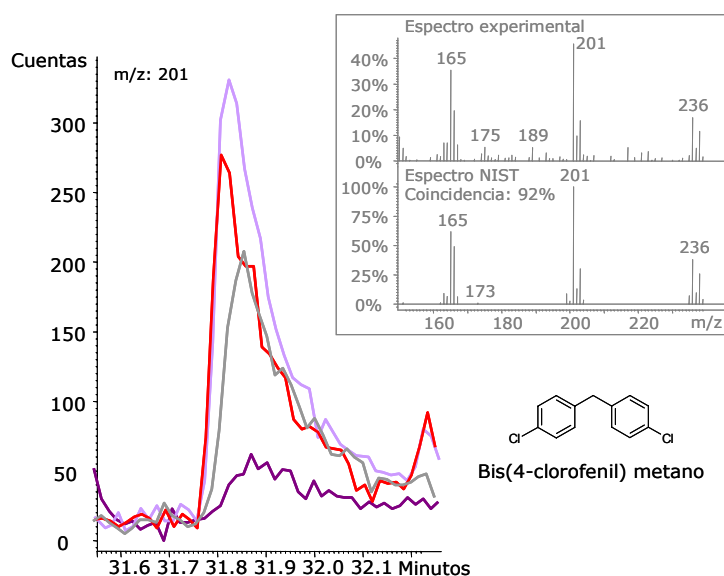
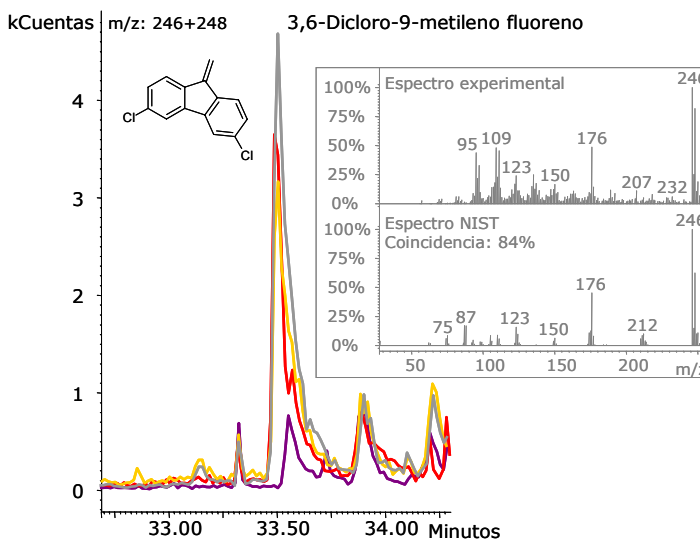
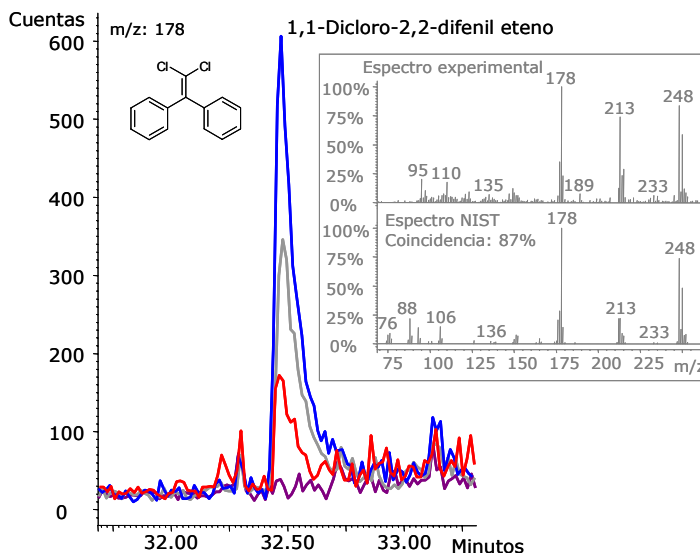


Figura IV.1.9. Superposición de cromatogramas correspondientes al bis(4-clorofenil)metano, obtenidos sin exponer la fibra a la radiación (línea violeta) y exponiéndola 5 min (línea gris), 30 min (línea lila) y 60 min (línea roja).

El pico a 32.5 min se corresponde con el **1,1-dicloro-2,2-difenil eteno**. Su estructura es similar a la del DDE, de ahí que sus espectros de masas también presenten similitudes. Así, de nuevo, las masas de elevada abundancia se corresponden con el ion molecular (m/z 248) debido a la existencia del doble enlace carbono-carbono. El pico base (m/z 178) se obtiene por la pérdida de los dos átomos de cloro que posee la molécula $[M-Cl_2]^+$. Como puede observarse en la figura resultante al solapar los cromatogramas pertenecientes a pruebas con distintos tiempos de exposición UV (figura IV.1.10), este fotoproducto presenta su máxima concentración en la fibra cuando ésta se irradia durante 10 minutos y al incrementar el tiempo de exposición UV su respuesta analítica va disminuyendo.



Otro fotoproducto estructuralmente similar al anterior y, a su vez, al DDE, es el que tiene un tiempo de retención de 33.5 min, el **3,6-dicloro-9-metileno fluoreno** (figura IV.1.11). Su espectro de masas muestra el ion molecular (m/z 246) como el de mayor abundancia relativa

seguramente debido a su rígida estructura cíclica. El siguiente ion con mayor abundancia es el m/z 176 que se origina mediante la pérdida de los dos átomos de cloro de la molécula $[M-Cl_2]^+$.

Por último, se han detectado dos fotoproductos que proceden de la reacción de fotooxidación del p,p' -DDT: **4,4'-diclorobenzofenona** y **4,4'-diclorobenzhidrol**. La figura IV.1.12 muestra la superposición de los cromatogramas por ion de estos dos fotoproductos obtenidos a diferentes intervalos de exposición UV de la fibra. Los espectros de masas de ambos compuestos presentan su pico base a m/z 139.

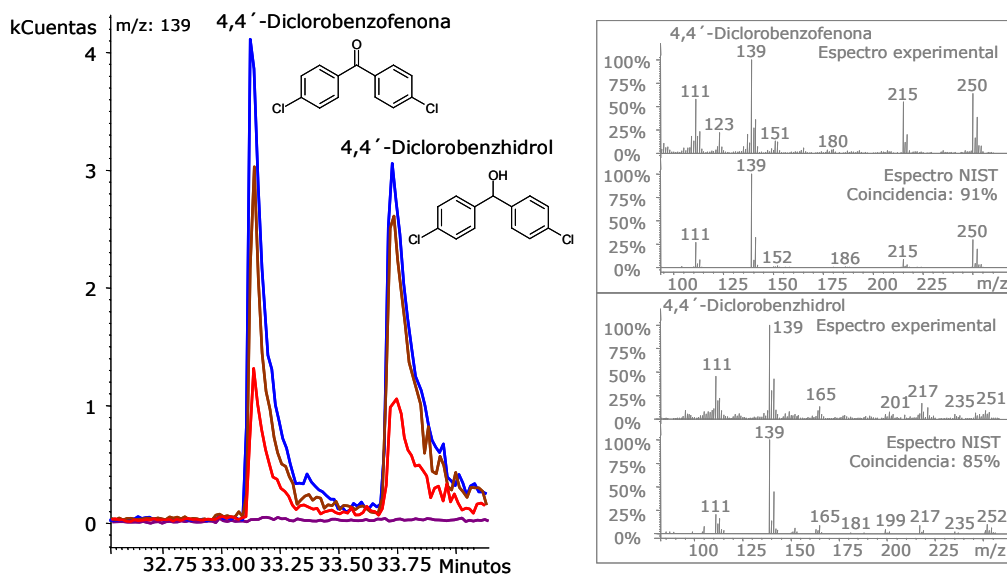


Figura IV.1.12. Superposición de cromatogramas correspondientes a la 4,4'-diclorobenzofenona y el 4,4'-diclorobenzhidrol, obtenidos sin exponer la fibra a la radiación (línea violeta) y exponiéndola 10 min (línea azul), 20 min (línea marrón) y 60 min (línea roja).

1.3.2. FOTODEGRADACIÓN ACUOSA

Es necesario verificar la idoneidad de la técnica de foto-SPME para llevar a cabo, de un modo rápido y sencillo, el estudio del comportamiento fotoquímico de compuestos orgánicos. Para ello, los resultados obtenidos se han comparado con los obtenidos al realizar el estudio mediante fotodegradación acuosa (sección III, 4.2). En este caso, es la disolución acuosa la que se irradia con las lámparas UV y, posteriormente, se procede a la extracción mediante SPME del p,p' -DDT y de los fotoproductos generados en el seno de la disolución. De la comparación de las cinéticas de fotodegradación se concluyó que no existían diferencias significativas. Para completar el estudio comparativo, es necesario establecer si los fotoproductos generados en ambos medios son los mismos.

La figura IV.1.13 muestra la superposición de los cromatogramas, desglosados por ion, obtenidos en las pruebas de **fotodegradación acuosa** del p,p' -DDT (18 W). En ellos se pueden ver los picos correspondientes a los distintos **fotoproductos e impurezas detectadas**.

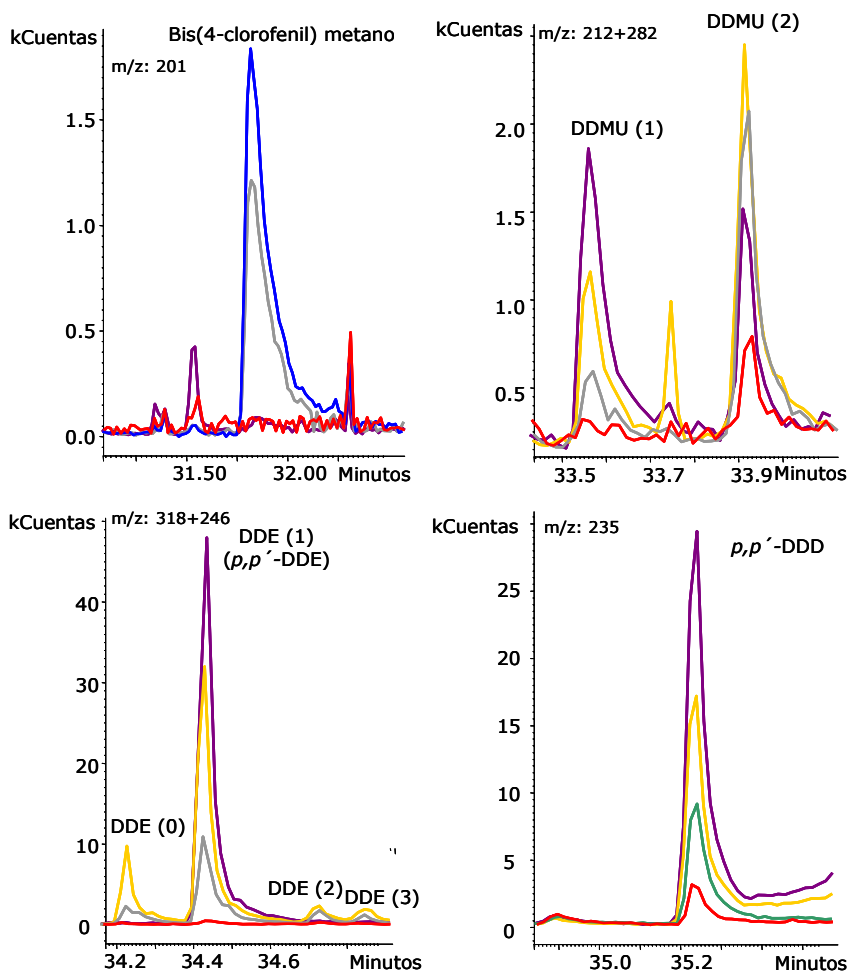


Figura IV.1.13. Superposición de cromatogramas correspondientes a los fotoproductos e impurezas del p,p' -DDT en disolución acuosa, obtenidos sin exponer la disolución a la radiación (línea violeta) y exponiéndola 2 min (línea amarilla), 5 min (línea gris), 10 min (línea azul), 15 min (línea verde) y 60 min (línea roja).

p,p' -DDE y p,p' -DDD aparecen, al igual que mediante foto-SPME, como impurezas del p,p' -DDT, lo cual confirma su naturaleza, y su concentración va disminuyendo progresivamente al aumentar el tiempo de exposición UV de la disolución acuosa. Por otro lado, de los tres isómeros de DDMU detectados mediante foto-SPME, **sólo DDMU (1) y DDMU (2) han sido**

identificados en las pruebas de fotodegradación acuosa. El 1,1-dicloro-2-(4-clorofenil)-4-fenil etano no se detecta ni en la prueba sin exponer la disolución ni como fotoproducto. En cuanto a los compuestos que no aparecen cuando no se irradia la disolución, **sólo se han detectado dos de los seis identificados mediante foto-SPME**, el DDE (2) y el bis(4-clorofenil) metano.

La tabla IV.1.3 muestra un resumen de los fotoproductos e impurezas detectados al emplear una u otra técnica. De los doce fotoproductos e impurezas identificadas mediante foto-SPME sólo se han confirmado seis en las pruebas de fotodegradación acuosa. Dos nuevos isómeros se han generado al irradiar la disolución acuosa de *p,p'*-DDT, DDE (0) y DDE (3), cuyos tiempos de retención cromatográfica son 34.2 min y 34.8 min, respectivamente. Estos dos isómeros se habían detectado en las pruebas de foto-SPME aunque en una proporción no cuantificable.

Tabla IV.1.3. Fotoproductos e impurezas del *p,p'*-DDT en foto-SPME y fotodegradación acuosa.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	FOTO-SPME	Fotodegradación acuosa
Bis(4-clorofenil)metano	31.8	+	+
1,1-Dicloro-2,2-difenileno	32.5	+	
4,4'-Diclorobenzofenona	33.1	+	
3,6-Dicloro-9-metileno fluoreno	33.5	+	
DDMU (1)	33.6	+	+
DDMU (2)	33.9	+	+
DDMU (3)	35.2	+	
4,4'-Diclorobenzhidrol	33.7	+	
1,1-Dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano	34.1	+	
DDE (0)	34.2	No cuantificable	+
DDE (1): <i>p,p'</i> -DDE	34.4	+	+
DDE (2)	34.7	+	+
DDE (3)	34.8	No cuantificable	+
<i>p,p'</i> -DDD	35.2	+	+

La **foto-SPME** demuestra ser así una buena técnica para **detectar un mayor número de los fotoproductos** generados en la fotodegradación de, en este caso, *p,p'*-DDT. El hecho de que algunos de estos fotoproductos no hayan sido detectados cuando se irradia la disolución en lugar de la fibra, puede ser debido a una baja eficacia del proceso de extracción necesario para poder

llevar a cabo su análisis y determinación. Es posible que las condiciones de extracción seleccionadas no sean las adecuadas para el conjunto de todos los fotoproductos; por ello, el hecho de que en la foto-SPME se generen "in-situ" en el recubrimiento de PDMS nos permite el análisis simultáneo de todos ellos, resolviendo así esa limitación, pues sólo hay que optimizar las condiciones de extracción para el compuesto de partida.

1.3.3. CINÉTICAS DE LOS FOTOPRODUCTOS E IMPUREZAS DEL p,p' -DDT.

Mediante foto-SPME, esto es, fotodegradación en la fibra, se puede monitorizar la **influencia del tiempo de exposición UV de la fibra sobre la concentración de los fotoproductos e impurezas detectados**. Es decir, se puede estudiar si los compuestos generados en las reacciones de degradación fotoquímica del p,p' -DDT son estables o si son susceptibles de fotodegradarse a su vez. Este seguimiento también se ha llevado a cabo para los fotoproductos de este compuesto obtenidos en las pruebas de fotólisis acuosa.

El comportamiento de los compuestos presentes como **impurezas** mayoritarias del p,p' -DDT frente a la irradiación UV se muestra en la figura IV.1.14. La respuesta se ha normalizado dividiendo la altura del pico obtenida para cada tiempo de irradiación estudiado entre la altura máxima para cada compuesto y multiplicando por cien.

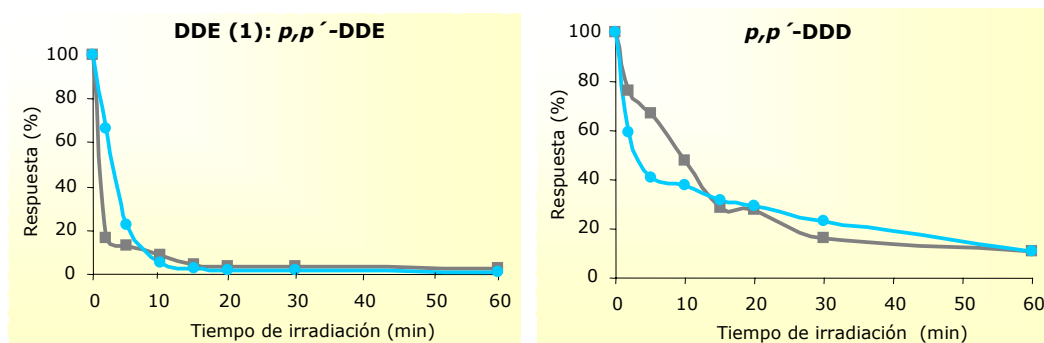


Figura IV.1.14. Cinéticas del p,p' -DDE y p,p' -DDD obtenidas mediante foto-SPME (línea gris) y fotodegradación acuosa (línea azul).

El comportamiento fotoquímico del p,p' -DDE y del p,p' -DDD obtenido mediante foto-SPME es bastante similar al obtenido al irradiar la disolución acuosa. Por otro lado, el p,p' -DDE sigue una cinética más rápida que el p,p' -DDD. Sin embargo, la cinética que muestra la figura podría no corresponderse con la velocidad "real" de fotodegradación de estos compuestos ya que, como posibles fotoproductos del p,p' -DDT, es factible que se estén formando y fotodegradando al mismo tiempo. Para conocer el comportamiento fotoquímico de estas dos impurezas-

fotoproductos del DDT se llevará a cabo más adelante su estudio individual en las mismas condiciones que las empleadas para el DDT.

La figura IV.1.15 muestra las cinéticas de fotoformación y fotodegradación de los **fotoproductos** que se han obtenido al emplear las dos técnicas (foto-SPME y fotodegradación acuosa). Los compuestos siguen una cinética ligeramente más rápida cuando lo que se irradia es la disolución, con excepción del DDE (2). Debido a que la cinética de fotodegradación de estos compuestos parece más rápida en agua, podría explicarse lo que sucede con el DDMU (1) que aparece inicialmente cuando la fibra o la disolución no han sido expuestas a la radiación UV. Mediante foto-SPME puede apreciarse que su respuesta aumenta cuando la fibra se irradia durante 2 minutos, a partir de ese tiempo su respuesta decae progresivamente. Si la fotodegradación en agua es más rápida que la formación de este compuesto se justificaría el hecho de que al observar la curva correspondiente a la fotólisis acuosa no se aprecie un ascenso en la respuesta cromatográfica. Se ha de insistir, por tanto, en la cautela con la que deben observarse estas curvas puesto que un compuesto puede estar generándose y fotodegradándose al mismo tiempo y la forma de la curva dependerá de la velocidad relativa de estos dos procesos.

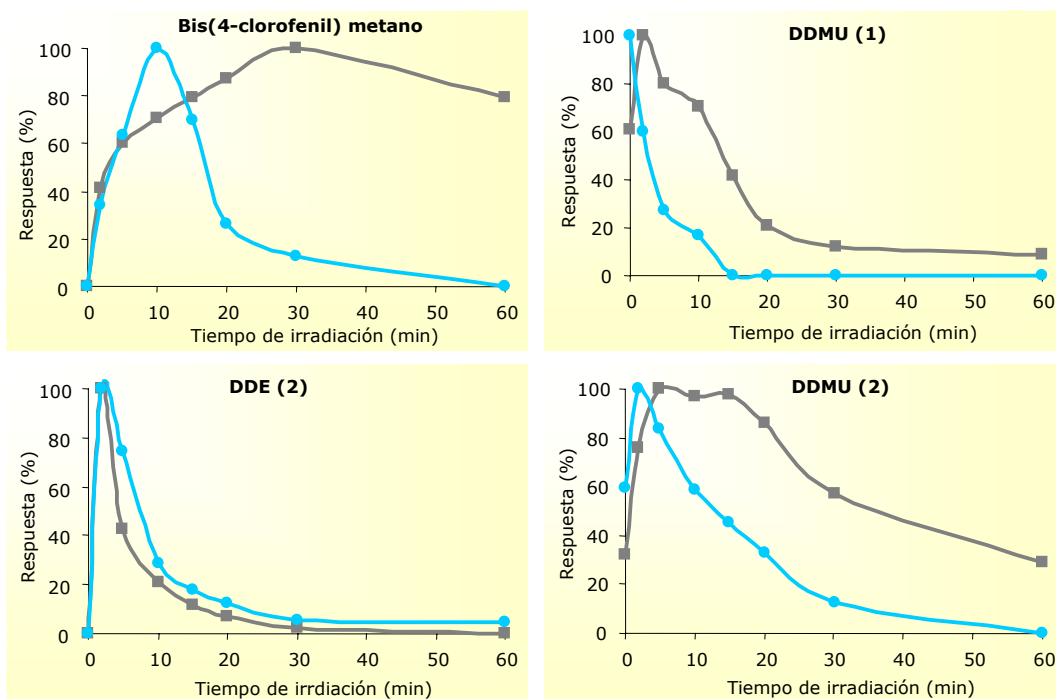


Figura IV.1.15. Cinéticas de los fotoproductos comunes obtenidas mediante foto-SPME (línea gris) y fotodegradación acuosa (línea azul).

La figura IV.1.16 muestra las curvas cinéticas obtenidas para los **fotoproductos adicionales** detectados sólo cuando la fibra es expuesta a la radiación UV (**foto-SPME**).

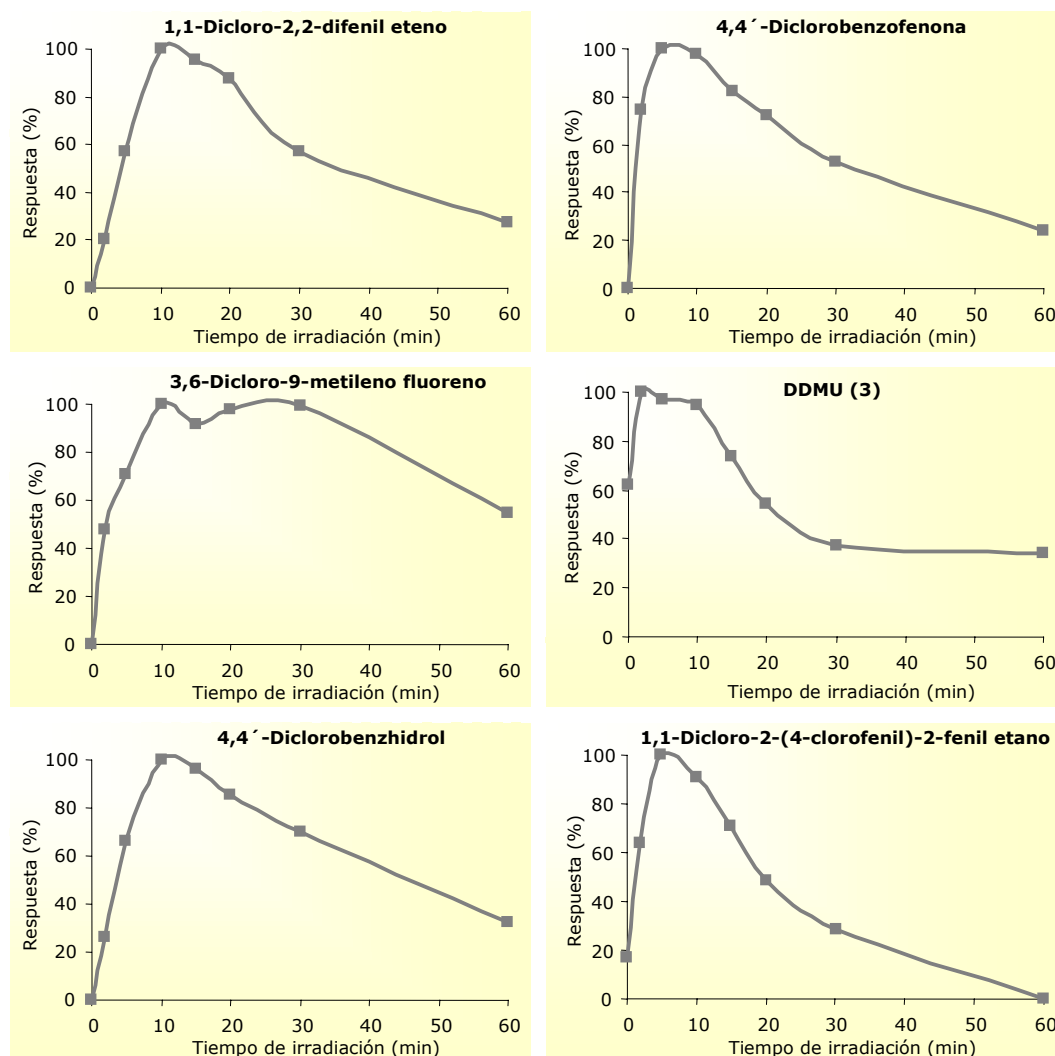


Figura IV.1.16. Cinéticas de los fotoproductos sólo detectados mediante foto-SPME.

Como puede verse, algunos de estos fotoproductos ya aparecen en el control. Este es el caso del DDMU (3) y el 1,1-dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano, tal y como ya se ha comentado. Pero estos dos compuestos se consideran fotoproductos ya que al aumentar el tiempo de exposición UV de la fibra su concentración aumenta hasta un máximo, para luego reducirse progresivamente a medida que sigue aumentando el tiempo de irradiación. Todos estos fotoproductos alcanzan su concentración máxima cuando el tiempo de irradiación es corto, entre

2 y 10 minutos. Cuando el tiempo de exposición UV de la fibra es mayor, la cantidad de los mismos en la fibra comienza a disminuir. Algunos en 60 minutos se fotodegradan completamente (1,1-dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano) mientras que de otros todavía permanece en la fibra una cantidad considerable (entre un 24 y un 54% de la concentración máxima alcanzada) después de esos 60 minutos. Por otro lado, todos presentan una tendencia de disminución progresiva, en mayor o menor medida, de su concentración al aumentar el tiempo de irradiación.

La figura IV.1.17 muestra las curvas cinéticas obtenidas para los fotoproductos adicionales detectados sólo cuando la disolución acuosa es expuesta a la radiación UV (fotodegradación acuosa). Para estos fotoproductos las cinéticas son rápidas. La máxima cantidad de estos dos isómeros en el agua se alcanza cuando la disolución es irradiada sólo durante 2 minutos, si se sigue aumentando el tiempo de exposición UV la concentración de los dos isómeros de DDE rápidamente disminuye, hasta ser no detectable después de 15 minutos de irradiación.

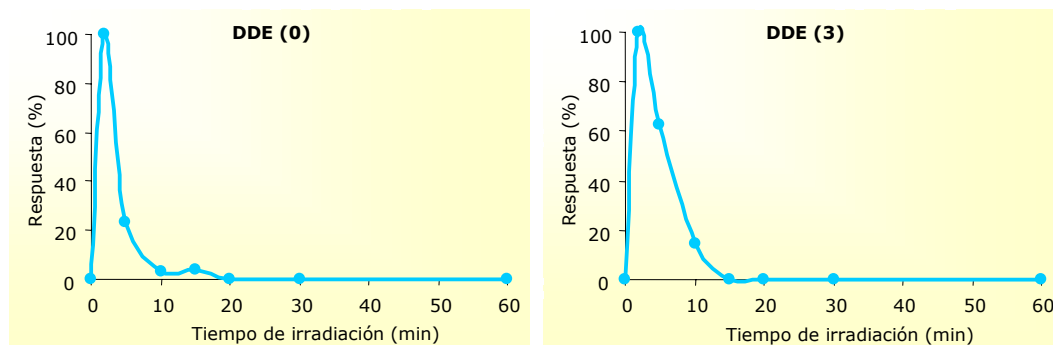


Figura IV.1.17. Cinéticas de los fotoproductos sólo detectados mediante fotodegradación acuosa.

1.4. INFLUENCIA DE LA POTENCIA DE IRRADIACIÓN EN LA DEGRADACIÓN FOTOQUÍMICA DEL p,p' -DDT.

El trabajo que se ha desarrollado hasta ahora se ha realizado empleando un fotorreactor equipado con dos lámparas que emiten radiación de longitud de onda de 254 nm, una de ellas con una potencia de 10 W y la otra de 8 W. En esta serie de experimentos sólo se utilizará la lámpara de 8 W.

El objetivo de esta parte del trabajo es verificar si la **cinética de fotodegradación** de este compuesto **depende de la potencia empleada**, si esa dependencia es función del medio en el que se encuentre el DDT (fibra o disolución acuosa) y, si la cinética es más lenta, a lo mejor

es posible detectar fotoproductos que, por tener una cinética de fotodegradación muy rápida, no han sido detectados en las pruebas con 18 W.

Para esta serie de experimentos se ha trabajado del mismo modo que en las pruebas anteriores con 18 W. Se ha estudiado la fotodegradación del p,p' -DDT mediante foto-SPME y fotodegradación acuosa. Para ello se ha empleado una disolución acuosa con 20 ng/L de p,p' -DDT. En este caso, los tiempos de exposición de la fibra o del agua a la radiación UV han sido: 2, 5, 10, 20, 40 y 60 minutos. Todas las pruebas se han realizado por duplicado y siempre se ha llevado a cabo una prueba control, inyección inmediatamente después de la extracción mediante SPME, sin irradiar la fibra o la disolución, dependiendo de la técnica empleada.

1.4.1. CINÉTICA DE FOTODEGRADACIÓN (8 W).

Como era de esperar, la cinética de fotodegradación del DDT es más lenta cuando se emplea una sola lámpara. Así, los resultados obtenidos en las pruebas de **foto-SPME** con 8 W se muestran comparados en el siguiente gráfico (figura IV.1.18) con los obtenidos al emplear las dos lámparas, 18 W. Se representa el porcentaje de DDT que permanece en la fibra después del tiempo correspondiente de exposición UV.

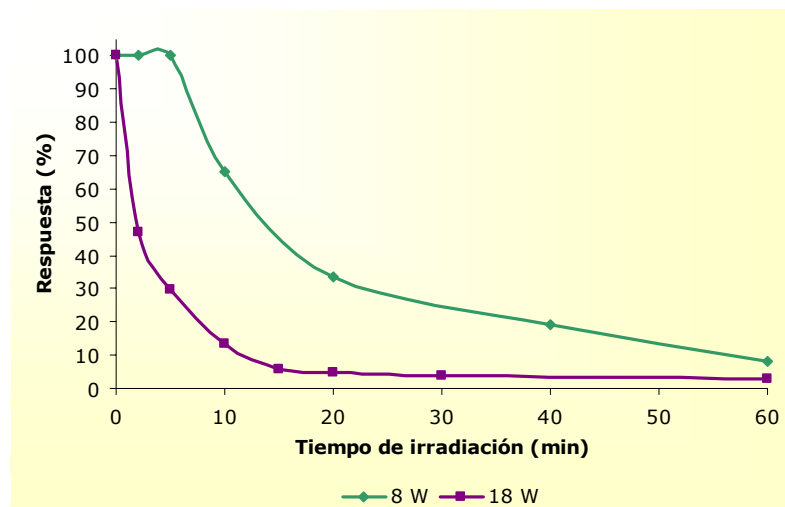


Figura IV.1.18. Cinéticas de fotodegradación del p,p' -DDT obtenidas mediante foto-SPME en función de la potencia de irradiación empleada.

Con 8 W, la cantidad de p,p' -DDT en la fibra comienza a descender de un modo apreciable, cuando el tiempo de irradiación UV es mayor de 5 minutos. Así el tiempo de vida media aumenta de menos de 3 minutos con 18 W a más de 12 minutos con 8 W.

La misma serie de experimentos se ha realizado irradiando la disolución acuosa de p,p' -DDT con la lámpara UV de 8 W, y los resultados obtenidos se han comparado con los obtenidos en la **foto degradación acuosa** de este compuesto empleando las dos lámparas (18 W) (figura IV.1.19). Al igual que lo que ocurría en las pruebas de foto-SPME con 8 W, la cinética es más lenta que su homóloga con 18 W. En este caso, se necesitan 20 minutos de irradiación con 8 W para conseguir una degradación prácticamente completa, el doble de tiempo del necesario cuando se emplean las dos lámparas (18 W).

Al comparar las cinéticas de foto-SPME y fotodegradación acuosa con 8 W (líneas verde y azul oscuro de las figuras IV.1.18 y IV.1.19, respectivamente) puede verse que se repite lo que ocurría con 18 W. La cinética de fotodegradación acuosa es ligeramente más rápida que la cinética de foto-SPME, aunque después de irradiar la fibra o la disolución con la lámpara UV durante 60 minutos, en ambos casos, la fotodegradación es completa quedando menos de un 10% de DDT tanto en fibra como en disolución.

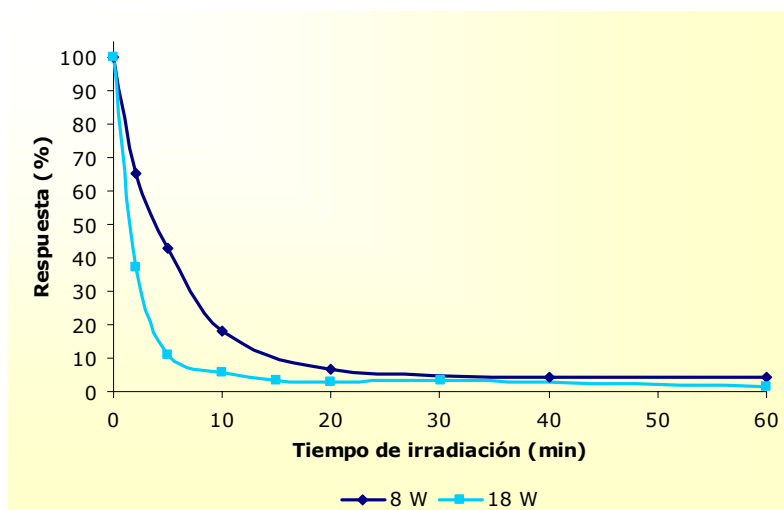


Figura IV.1.19. Cinéticas de fotodegradación del p,p' -DDT obtenidas mediante fotodegradación acuosa en función de la potencia de irradiación empleada.

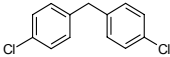
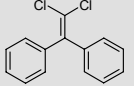
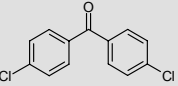
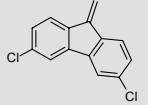
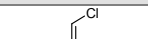
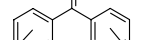

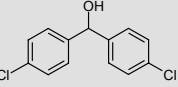
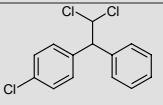
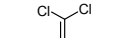
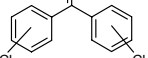

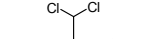
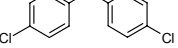
1.4.2. FOTOPRODUCTOS (8 W).

Se ha comprobado que al emplear una lámpara de menor potencia, pero igual longitud de onda, la fotodegradación se ralentiza. Con estas pruebas, además de confirmar la dependencia de la velocidad de fotodegradación con la potencia de la fuente de radiación empleada, se pretende identificar nuevos fotoproductos que, si tienen una cinética de fotodegradación muy rápida, es posible que no hayan podido ser detectados al emplear 18 W de potencia total. **Al reducir la**

potencia de irradiación se han podido detectar los dos fotoproductos que se generaban en agua y que en la fibra no se habían podido cuantificar, el **DDE (0)** y el **DDE (3)**. Además, el **DDMU (3)**, que era detectado mediante foto-SPME pero no en agua, también se identifica en los estudios de fotodegradación acuosa. Los tres isómeros de DDMU, el *p,p'*-DDE y el *p,p'*-DDD aparecen cuando la fibra o el agua no se han expuesto a la radiación UV.

La tabla IV.1.4 muestra un resumen de los fotoproductos e impurezas del *p,p'*-DDT detectados en fibra y en agua, generados cuando el DDT, en ambos medios, se expone a la radiación UV con una potencia de 8 y de 18 W.

Tabla IV.1.4. Fotoproductos e impurezas del *p,p'*-DDT. Las filas sombreadas representan los fotoproductos que se han detectado sólo mediante foto-SPME. Los nombres de los compuestos en rojo indican que aparecen en las pruebas control.

Compuesto	Estructura	Tiempo de retención (min)	Fibra 18 W	Fibra 8 W	Agua 18 W	Agua 8 W
Bis(4-clorofenil)metano		31.8	+	+	+	+
1,1-Dicloro-2,2-difeniletano		32.5	+	+		
4,4'-Diclorobenzofenona		33.1	+	+		
3,6-Dicloro-9-metileno fluoreno		33.5	+	+		
DDMU (1)		33.6	+	+	+	+
DDMU (2)		33.9	+	+	+	+
DDMU (3)		35.2	+	+		+
4,4'-Diclorobenzhidrol		33.7	+	+		
1,1-Dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano		34.1	+	+		
DDE (0)		34.2		+	+	+
DDE (1): <i>p,p'</i> -DDE		34.4	+	+	+	+
DDE (2)		34.7	+	+	+	+
DDE (3)		34.8		+	+	+
<i>p,p'</i> -DDD		35.2	+	+	+	+

De estos compuestos, especialmente el p,p' -DDE y el p,p' -DDD, no se puede descartar que sean fotoproductos del DDT, aunque para estos la respuesta disminuya en todo el intervalo de tiempo estudiado. Esto se debe a que si su velocidad de fotodegradación es más rápida que la reacción de fotodegradación del DDT por la que se generan, su concentración irá disminuyendo al aumentar el tiempo de irradiación y es posible no ver un aumento en la misma.

Al usar la **foto-SPME** para estudiar la fotodegradación UV del DDT es posible detectar la formación de más fotoproductos. Este hecho se explica fácilmente si se tiene en cuenta que, al realizar la irradiación del DDT una vez absorbido en la fibra de PDMS, los fotoproductos que puedan generarse en las diferentes reacciones de fotodegradación del DDT lo hacen en la propia fibra y ésta es directamente insertada en el inyector del cromatógrafo de gases. De este modo se reducen o eliminan las posibles pérdidas de fotoproductos en los pasos de extracción que siguen a la fotodegradación en agua.

En la **fotodegradación acuosa**, es el agua lo que se expone a la radiación UV, transcurrido un tiempo de irradiación determinado se procede a la extracción de los compuestos. Si las condiciones de extracción no son las adecuadas sería posible no detectar todos los fotoproductos generados a partir del DDT. O detectarlos todos implicaría una serie de etapas de extracción, como mínimo, engorrosas y que requerirían mucho tiempo.

1.4.3. CINÉTICAS DE LOS FOTOPRODUCTOS E IMPUREZAS DEL p,p' -DDT (8 W).

La figura IV.1.20 muestra las **cinéticas de los fotoproductos-impurezas** del p,p' -DDT.

Comparando estas cinéticas con las obtenidas cuando se emplean las dos lámparas de radiación UV (figuras IV.1.14 a IV.1.16) puede verse que con 8 W son más lentas, realmente como era de esperar. Incluso, para el p,p' -DDD se puede observar que su concentración aumenta al aumentar el tiempo de irradiación hasta 5 minutos (en los dos casos, foto-SPME y fotodegradación acuosa) por lo que, además de ser una impureza del DDT, parece que se genera como resultado de la fotodegradación del mismo.

Los tres isómeros del DDMU tienen una cinética ligeramente más lenta y, el trabajar con 8 W de potencia, permite detectar un fotoproducto adicional en las pruebas de fotodegradación acuosa, el DDMU (3).

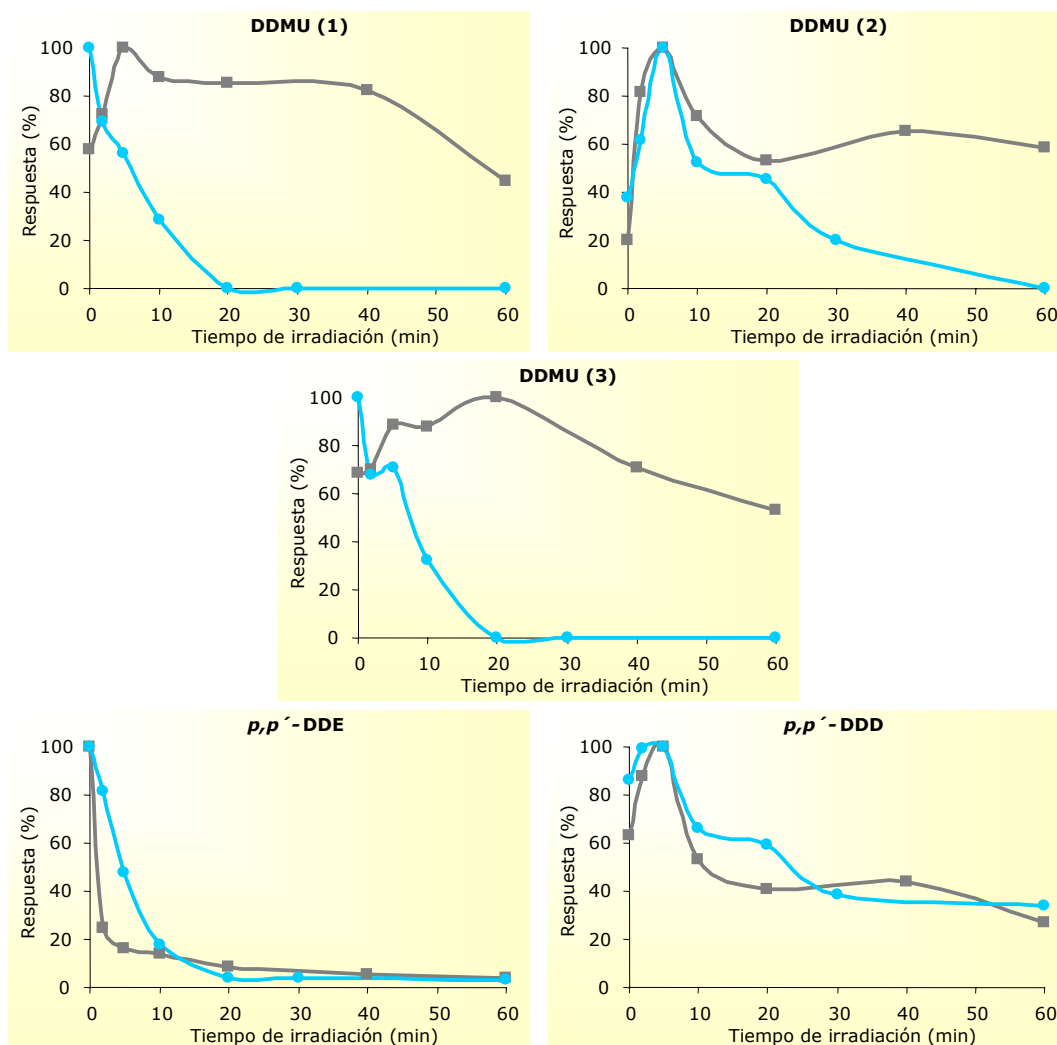


Figura IV.1.20. Cinéticas de los compuestos que aparecen en las pruebas sin exposición UV de la fibra (foto-SPME, línea gris) y del agua (fotodegradación acuosa, línea azul) (8 W).

La figura IV.1.21 muestra las cinéticas de fotoformación-fotodegradación de los **fotoproductos** del DDT que se generan tanto en fibra como en agua. Los tres isómeros del DDE fotoproductos del DDT, siguen cinéticas similares y rápidas. Alcanzan su concentración máxima en la fibra y en el agua en 2 y 5 minutos de irradiación, respectivamente. También se degradan rápidamente; todos son prácticamente fotodegradados cuando el tiempo de exposición UV es de 30 minutos.

En cambio, el bis(4-clorofenil) metano sigue una cinética mucho más lenta, en las pruebas de foto-SPME no se aprecia una disminución en la señal analítica en el margen de tiempo de irradiación estudiado y en agua, la formación de la cantidad máxima detectada de este fotoproducto requiere un tiempo de exposición UV de la disolución acuosa de DDT de 20 minutos, mientras que este tiempo era la mitad al emplear las dos lámparas.

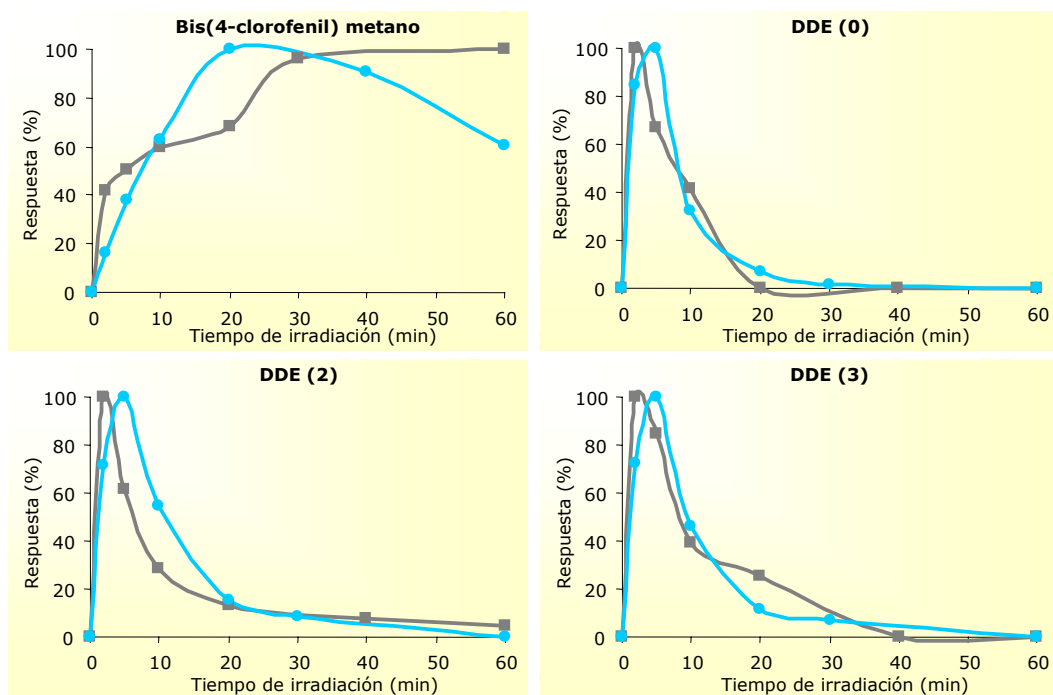


Figura IV.1.21. Cinéticas de los fotoproductos del p,p'-DDT obtenidos mediante foto-SPME (línea gris) y fotodegradación acuosa (línea azul) empleando una potencia de irradiación UV de 8 W.

Y, finalmente, la figura IV.1.22 muestra las cinéticas de los **fotoproductos detectados sólo mediante foto-SPME**. Todos habían sido identificados en las pruebas con 18 W.

Con 8 W las cinéticas son mucho más lentas, se requiere mayor tiempo de exposición UV para que estos fotoproductos alcancen su concentración máxima en la fibra y, además, para la mayoría de ellos no se observa un descenso en la respuesta analítica, debido a su propia fotodegradación, en el tiempo de irradiación estudiado.

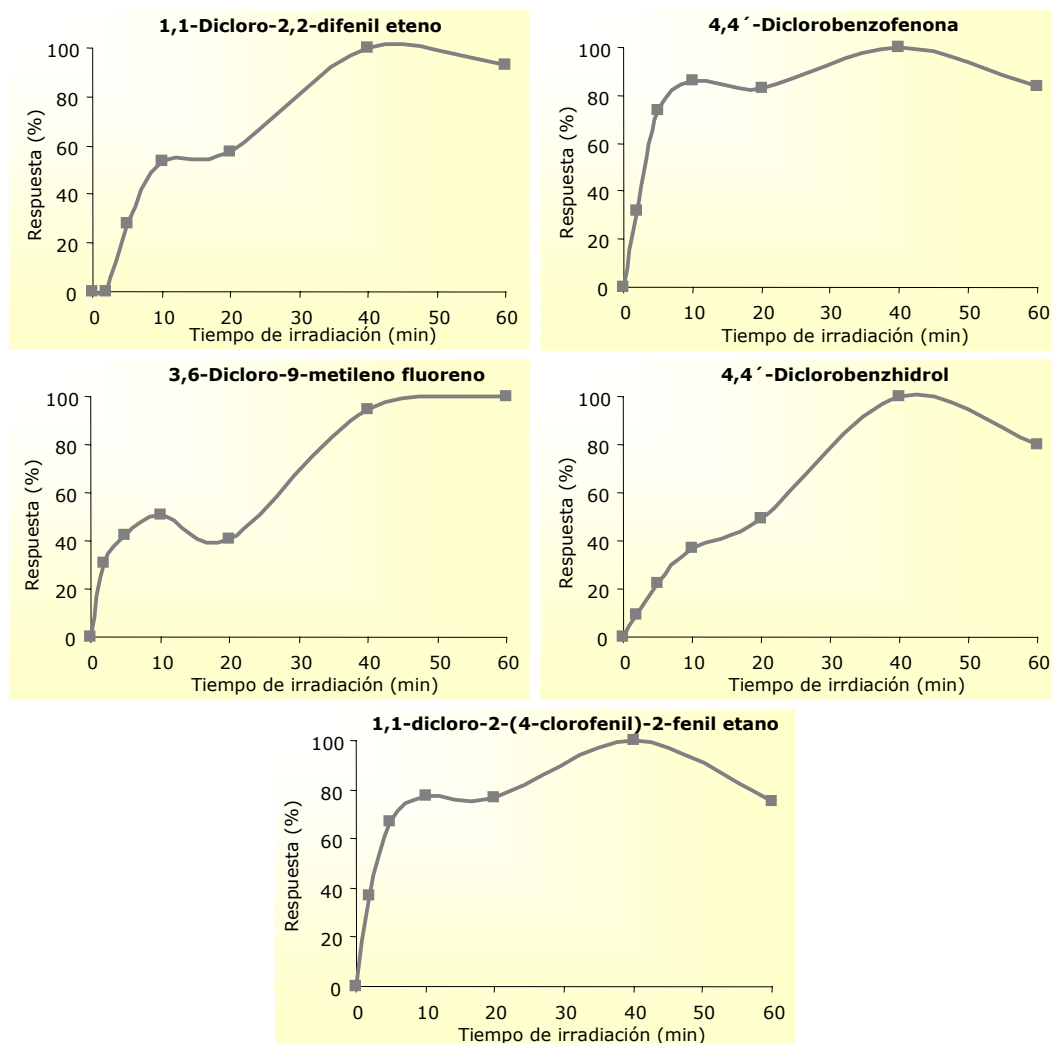


Figura IV.1.22. Cinéticas de los fotoproductos del *p,p'*-DDT obtenidos mediante foto-SPME empleando lámpara de mercurio de baja presión con 8 W de potencia.

1.5. FOTODEGRADACIÓN DEL *o,p'*-DDT.

1.5.1. CINÉTICA DE FOTODEGRADACIÓN DEL *o,p'*-DDT: FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.

Todos los estudios llevados a cabo con el isómero *p,p'*-DDT se han repetido con el *o,p'*-DDT. Es decir, se ha estudiado su comportamiento fotoquímico mediante foto-SPME y

fotodegradación acuosa en las mismas condiciones que para su isómero, en este caso empleando las **dos lámparas (18 W)**.

La fotodegradación del isómero o,p' - del DDT es también un proceso rápido. En tan sólo 5 minutos de irradiación de la fibra, la cantidad de DDT que permanece en ella se ha reducido a prácticamente la mitad, y la degradación es prácticamente completa después de 20 min de exposición (menos de un 20% del DDT inicial permanece en la fibra). Cuando se irradia la disolución, la degradación completa se produce en 10 min. En este caso también puede observarse que ambas cinéticas son muy similares (figura IV.1.23).

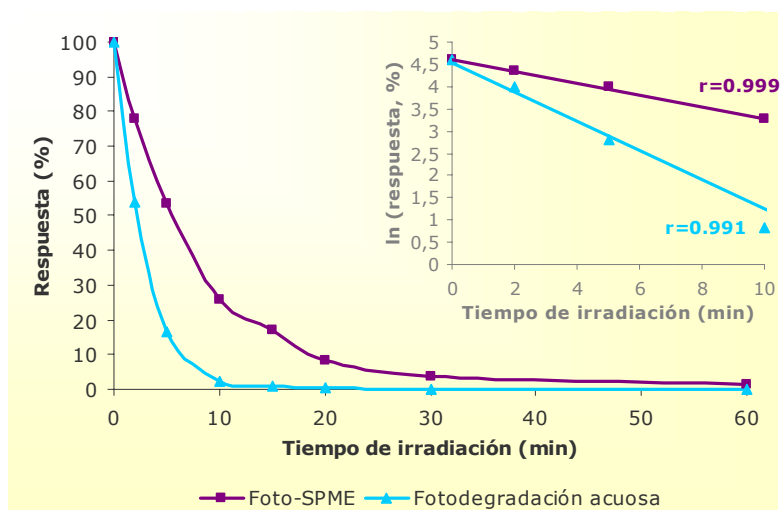


Figura IV.1.23. Estudio de la cinética de fotodegradación del o,p' -DDT mediante foto-SPME y fotodegradación acuosa.

Comparándolo con su isómero, el o,p' -DDT (ver tabla IV.1.5) tiene una cinética de fotodegradación sólo ligeramente más lenta que el p,p' -DDT (tabla IV.1.1). Así, el tiempo de vida media para el p,p' -DDT era de casi 3 minutos mediante el procedimiento de foto-SPME y para el o,p' -DDT es de más de 5 minutos. En el estudio de fotodegradación acuosa el tiempo de vida media para el p,p' -DDT es de minuto y medio mientras que para el o,p' -DDT es de algo más de 2 minutos.

Tabla IV.1.5. Datos cinéticos del o,p' -DDT.

Procedimiento	k_{ap} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
Foto-SPME	0.135	5.14
Fotodegradación acuosa	0.327	2.12

En la figura IV.1.24 se muestran solapadas las **cinéticas de foto-SPME del p,p' -DDT y del o,p' -DDT**, donde se aprecia que, efectivamente, el primero se fotodegrada más rápido que el segundo, aunque esta diferencia no es muy grande y ambos tienen cinéticas muy rápidas.

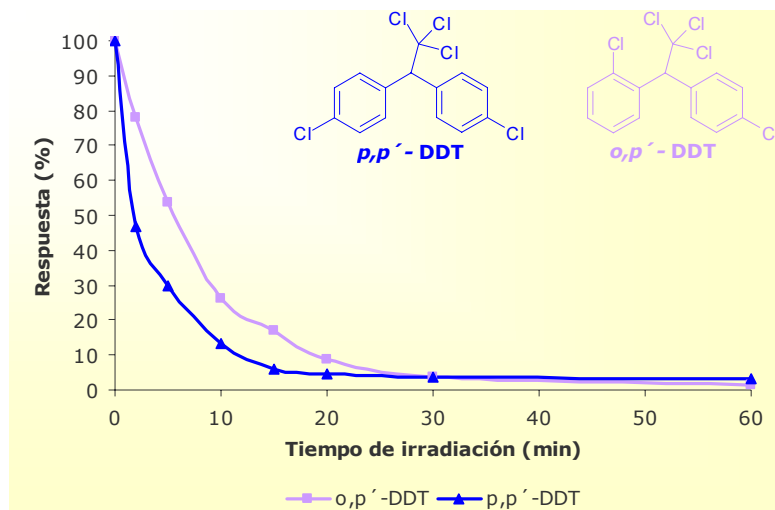


Figura IV.1.24. Estudio comparativo de las cinéticas de fotodegradación del o,p' -DDT (línea lila) y del p,p' -DDT (línea azul) mediante foto-SPME.

1.5.2. FOTOPRODUCTOS E IMPUREZAS DEL o,p' -DDT: FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.

Una vez que se han trazado los perfiles cinéticos del o,p' -DDT, el siguiente paso es la **identificación de fotoproductos y la determinación de las curvas cinéticas** de los mismos, esto es, cómo evoluciona su concentración al aumentar el tiempo de irradiación. Por tanto, para el estudio de los fotoproductos e impurezas del o,p' -DDT se seguirán los mismos pasos que en el caso del p,p' -DDT.

En la **foto-SPME del o,p' -DDT** se han identificado cinco compuestos. Tres de ellos son claramente fotoproductos puesto que no aparecen en la prueba sin irradiación UV de la fibra, mientras que los otros dos sí lo hacen. Estos dos son un isómero del **DDE** y otro del **DDD**, que no se corresponden con los detectados en los estudios de fotodegradación del p,p' -DDT y que tienen un tiempo de retención de 33.9 y 34.5 minutos, respectivamente.

La figura IV.1.25 muestra los cromatogramas desglosados por ion para estos dos compuestos (DDE y DDD, impurezas) correspondientes a distintos tiempos de exposición de la fibra a la radiación UV.

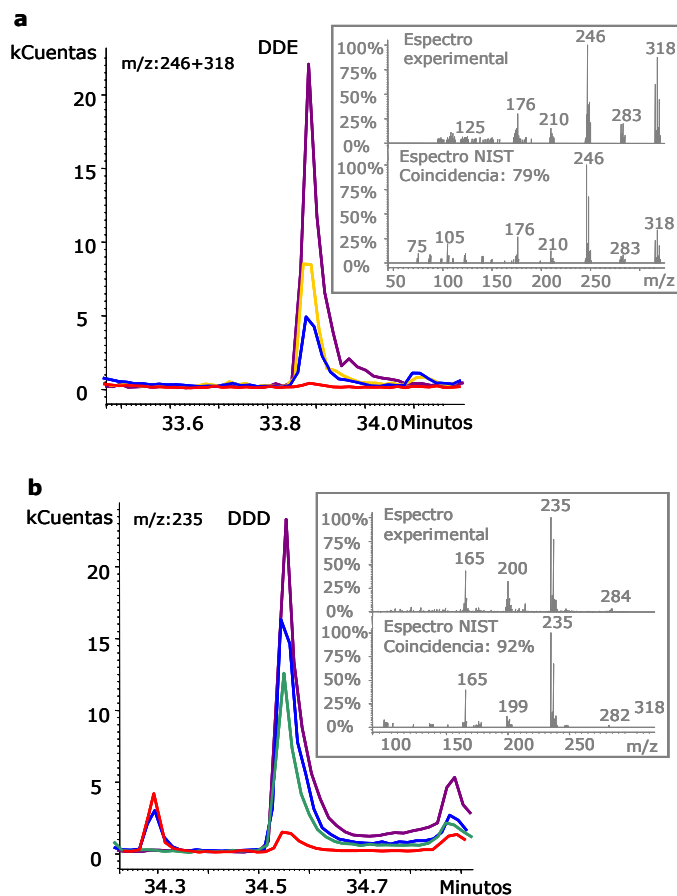


Figura IV.1.25. Superposición de cromatogramas correspondientes a las impurezas del *o,p'*-DDT, a: DDE y b: DDD; obtenidos sin exponer la fibra a la radiación (línea violeta) y exponiéndola 2 min (línea amarilla), 10 min (línea azul), 15 min (línea verde) y 60 min (línea roja).

Los cromatogramas correspondientes a los **tres fotoproductos del *o,p'*-DDT** se muestran en las figuras IV.1.26 y IV.1.27.

Como puede verse, **uno de ellos también es un fotoproducto del *p,p'*-DDT**, es el 1,1-dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano (figura IV.1.26).

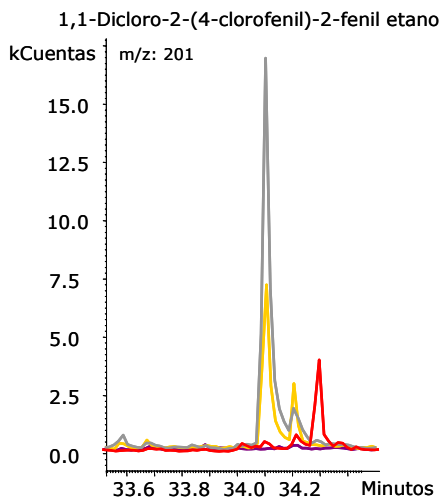


Figura IV.1.26. Superposición de cromatogramas correspondientes al 1,1-dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano, fotoproducto del *o,p'*-DDT, obtenidos sin exponer la fibra a la radiación (línea violeta) y exponiéndola 2 min (línea amarilla), 5 min (línea gris), y 60 min (línea roja).

Los otros dos fotoproductos son **isómeros del diclorobenzhidrol y de la diclorobenzofenona**, presumiblemente el 2,4'-diclorobenzhidrol y la 2,4'-diclorobenzofenona, pues se generarían a través de la sustitución del grupo CCl_3 por un grupo OH (diclorobenzhidrol) y oxidación de éste (diclorobenzofenona), sin reacciones adicionales de isomerización (figura IV.1.27).

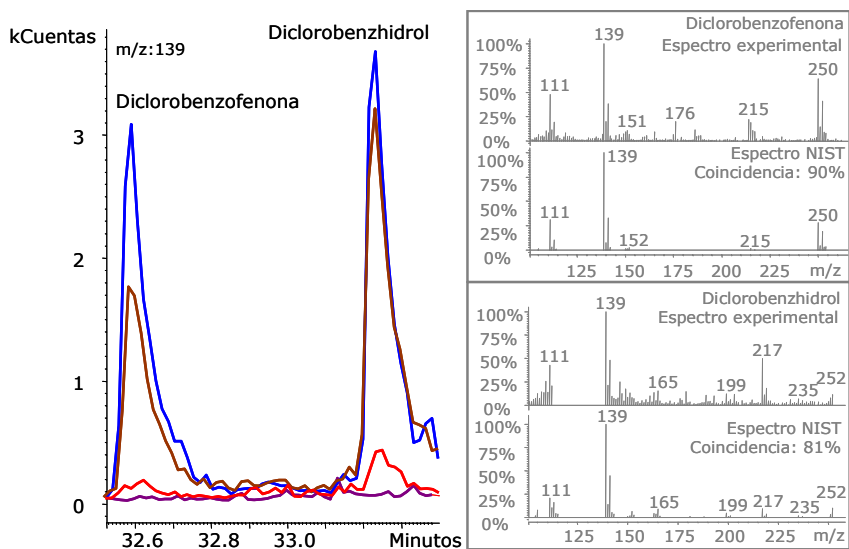


Figura IV.1.27. Superposición de cromatogramas correspondientes a los dos fotoproductos de oxidación del *o,p'*-DDT, obtenidos sin exponer la fibra a la radiación (línea violeta) y exponiéndola 10 min (línea azul), 20 min (línea marrón), y 60 min (línea roja).

En las pruebas de **fotodegradación en disolución acuosa** se ha observado que la fotodegradación del *o,p'*-DDT es un proceso ligeramente más rápido cuando se lleva a cabo en agua. Pero a la hora de analizar los fotoproductos generados en este proceso, con el *o,p'*-DDT sucede lo mismo que con el *p,p'*-DDT. Se **detectan menos fotoproductos** que cuando éstos se generan "in-situ" en la fibra de PDMS. Así, en la fotodegradación acuosa del *o,p'*-DDT sólo ha sido posible identificar la **diclorobenzofenona como fotoproducto**, y el DDE y DDD que ya aparecen como impurezas.

La tabla IV.1.6 muestra los fotoproductos e impurezas del *o,p'*-DDT detectadas en las pruebas de foto-SPME y de fotólisis acuosa. Se ha marcado en azul el fotoproducto común con el *p,p'*-DDT y en rojo los compuestos que ya aparecen a tiempo cero, sin exponer la fibra o la disolución a la radiación UV.

Tabla IV.1.6. Fotoproductos e impurezas del *o,p'*-DDT mediante foto-SPME y fotodegradación acuosa.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	FOTO-SPME	Fotodegradación acuosa
Diclorobenzofenona	32.6	+	+
Diclorobenzhidrol	33.2	+	
1,1-Dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano	34.1	+	
DDE	33.9	+	+
DDD	34.5	+	+

Las cinéticas de fotoformación-fotodegradación que siguen los fotoproductos del *o,p'*-DDT se muestran en la figura IV.1.28.

La concentración de estos fotoproductos alcanza un valor máximo en un tiempo de exposición de la fibra o la disolución a la radiación relativamente corto, 5 minutos para el 1,1-dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano y la diclorobenzofenona y 10 minutos para el diclorobenzhidrol.

Sólo la diclorobenzofenona ha sido detectada en agua además de en la fibra de SPME, mientras que **sólo se ha identificado un fotoproducto común a los dos isómeros del DDT**. En la figura también puede observarse que estos fotoproductos se degradan prácticamente de un modo completo después de 60 minutos de irradiación de la fibra y de 30 minutos de irradiación de la disolución acuosa.

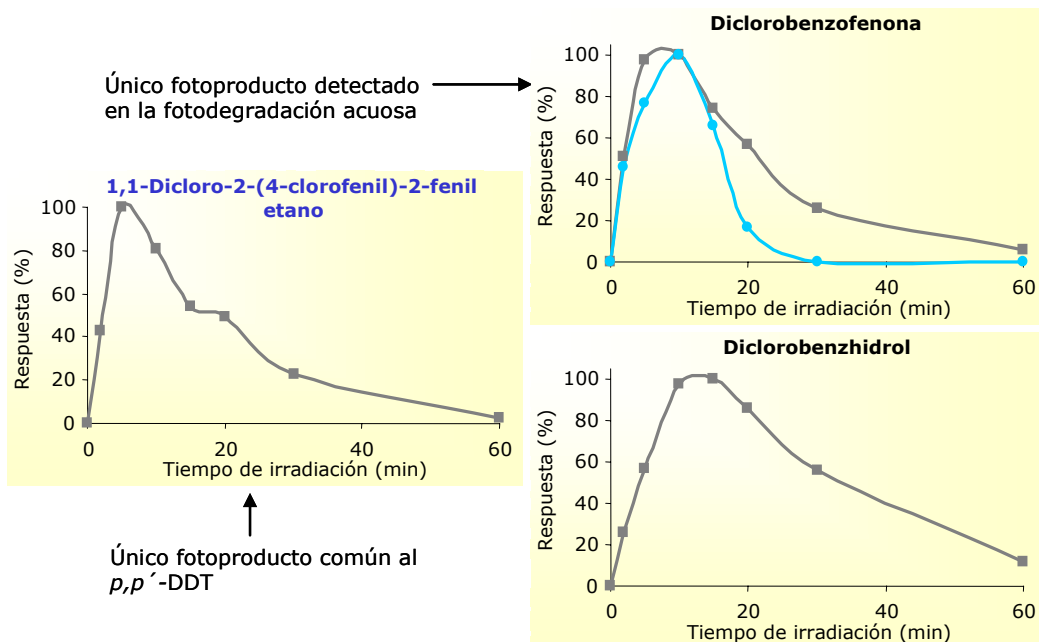


Figura IV.1.28. Cinéticas de los fotoproductos obtenidas mediante foto-SPME (línea gris) y fotodegradación acuosa (línea azul) del *o,p'*-DDT.

La figura IV.1.29 muestra las cinéticas obtenidas para las impurezas del *o,p'*-DDT. Estas impurezas podrían ser fotoproductos del DDT, puesto que si la velocidad de fotoformación de los mismos a partir del DDT es más lenta que la velocidad de su fotodegradación, al estar presentes como impurezas, no se observaría un aumento en la respuesta cromatográfica en el tiempo de irradiación. Este hecho podría explicar las formas irregulares de estas curvas y podría explicar también la forma de la curva cinética del DDE obtenida en las pruebas de fotodegradación en agua del *o,p'*-DDT.

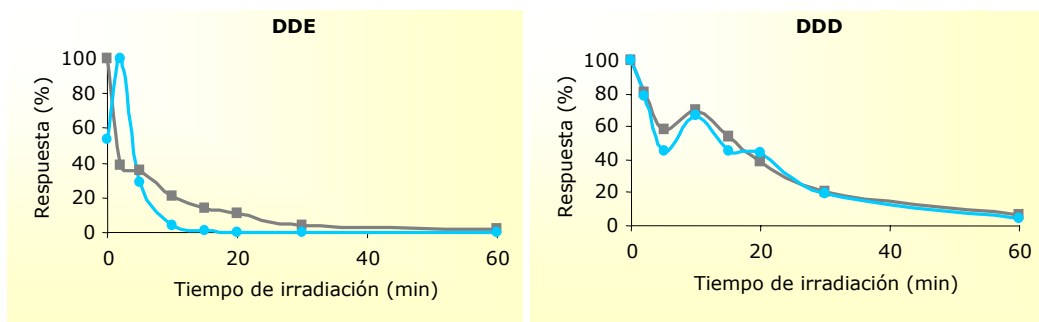


Figura IV.1.29. Cinéticas de las impurezas obtenidas mediante foto-SPME (línea gris) y fotodegradación acuosa (línea azul) del *o,p'*-DDT.

Como puede verse en la figura, en este caso, la concentración del DDE aumenta cuando el tiempo de irradiación del agua es de 2 minutos para luego disminuir progresivamente a medida que aumenta el tiempo de exposición UV. Al igual que sucedía con el p,p' -DDE y el p,p' -DDD, el primero sigue una cinética más rápida, después de 15 minutos de exposición UV su degradación es prácticamente completa, mientras que para el DDD son necesarios prácticamente 60 minutos.

1.6. FOTODEGRADACIÓN DEL p,p' -DDE Y DEL p,p' -DDD.

Con el objetivo de establecer determinadas rutas de fotodegradación y la verdadera procedencia de algunos fotoproductos, se ha estudiado la fotodegradación mediante foto-SPME de estos dos compuestos individualmente. Para ello se han preparado disoluciones acuosas de 15 ng/mL y, después de la extracción mediante SPME con la fibra de PDMS, en las mismas condiciones que en el caso del DDT, se ha irradiado con luz UV (18 W) durante 2, 5, 10, 15, 20, 30 y 60 minutos. Para los dos compuestos se ha realizado también una prueba control, sin irradiación de la fibra.

En la figura IV.1.30 se muestran los resultados obtenidos en estas pruebas. Como puede observarse, el p,p' -DDE sigue una cinética de fotodegradación mucho **más rápida** que el p,p' -DDD. Sólo 2 minutos de irradiación de la fibra llevan a la degradación completa del DDE, mientras que son necesarios 60 minutos para que el DDD se degrade completamente.

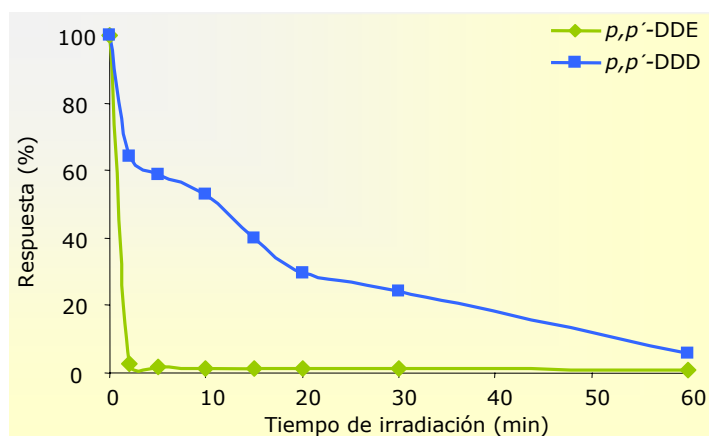


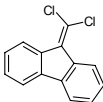
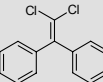
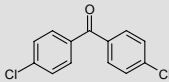
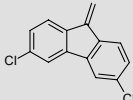
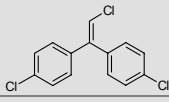
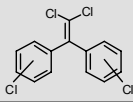
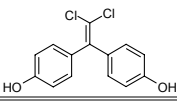
Figura IV.1.30. Cinéticas de fotodegradación en fibra (foto-SPME) del p,p' -DDE y del p,p' -DDD.

La irradiación del p,p' -DDE da lugar a los **fotoproductos** que se muestran en la tabla IV.1.7. Como puede verse en la tabla y, comparándola con la tabla IV.1.4, sólo se han detectado

dos nuevos fotoproductos, el dicloro-9-metileno fluoreno que se genera por dechloración reductiva y ciclación del DDE y el 1,4-dicloro-2,2-bis(4-hidroxifenil) eteno que se genera por fotooxidación del DDE. Los fotoproductos comunes con el *p,p'*-DDT se muestran sombreados.

En función de los fotoproductos identificados se han propuesto los **mecanismos de fotodegradación del *p,p'*-DDE** que se muestran en la figura IV.1.31.

Tabla IV.1.7. Fotoproductos del *p,p'*-DDE (foto-SPME, 18 W).

Fotoproducto	Estructura	Tiempo de retención (min)	Iones de identificación
Dicloro-9-metileno fluoreno		31.9	246,248,176
1,1-Dicloro-2,2-difenil eteno		32.5	178,248,213
4,4'-Diclorobenzofenona		33.1	139,250,111
3,6-Dicloro-9-metileno fluoreno		33.5	246,248,176
DDMU (2)		33.9	212,282,284
DDE (0)		34.2	
DDE (2)		34.7	318,246,281
DDE (3)		34.8	
1,4-Dicloro-2,2-bis(4-hidroxifenil) eteno		36.3	280,282,210

Una de las rutas más favorables de fotodegradación de compuestos orgánicos halogenados es la **dehalogenación reductiva**. Esto es, la sustitución de un átomo del halógeno correspondiente por un átomo de hidrógeno.

A través de **dechloración reductiva** el DDE genera **DDMU**, que a su vez puede perder el átomo de cloro unido al carbono β y ciclarse para generar el **3,6-dicloro-9-metileno fluoreno**; de hecho, este compuesto es un fotoproducto minoritario del DDE. El **9-diclorometileno fluoreno** se forma del mismo modo, dechloración reductiva y fotociclación del *p,p'*-DDE. Por

decoloración reductiva el p,p' -DDE también puede transformarse en **1,1-dicloro-2,2-difenil eteno**.

Otras dos reacciones importantes son la **fotooxidación**, para transformarse en **diclorobenzofenona** y **1,4-dicloro-2,2-bis(4-hidroxifenil) eteno**, y la **fotoisomerización** por la que se obtienen **tres isómeros del p,p' -DDE**.

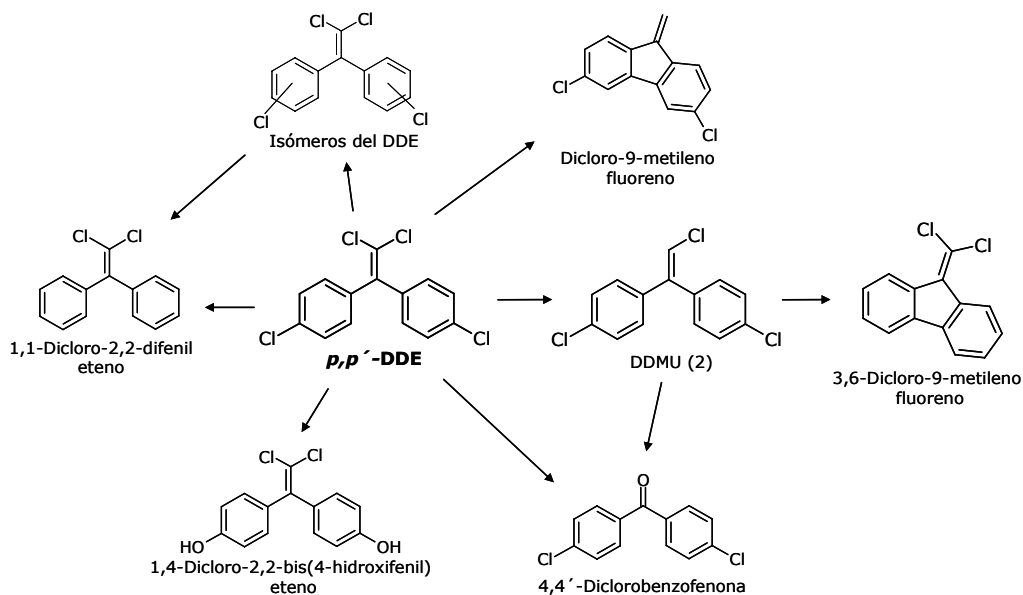


Figura IV.1.31. Rutas de fotodegradación del p,p' -DDE.

Las **cinéticas de fotoformación y degradación de estos fotoproductos** se muestran en la figura IV.1.32. Como puede observarse, todos los fotoproductos del DDE siguen unas cinéticas bastante rápidas y después de 60 minutos de irradiación se han fotodegradado prácticamente de un modo completo todos, con la excepción de los dos fotoproductos con estructura de anillo fluoreno y el 1,4-dicloro-2,2-(4-hidroxifenil) eteno.

Los isómeros del DDE son los que tienen una cinética más rápida. Su concentración máxima en la fibra se alcanza con sólo 2 minutos de irradiación y, a partir de esos 2 minutos, al aumentar el tiempo de irradiación la respuesta analítica de estos compuestos desciende rápidamente hasta llegar a cero cuando el tiempo de irradiación es de 10 minutos.

Esta cinética de formación rápida la sigue también la 4,4'-diclorobenzofenona, aunque su degradación es más lenta que para cualquiera de los isómeros del DDE obtenidos como fotoproductos.

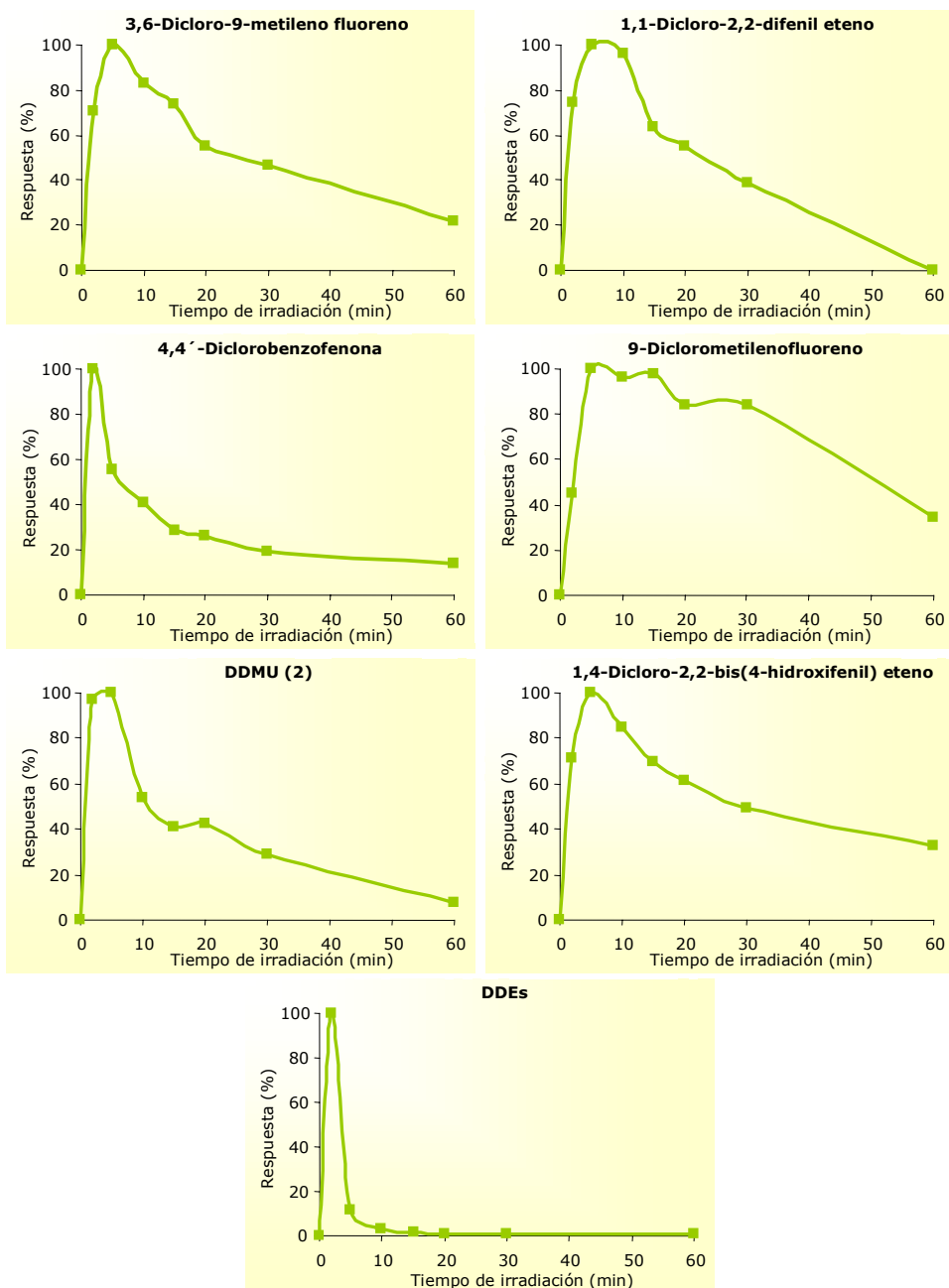
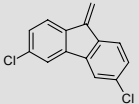
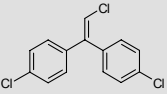
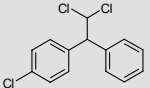


Figura IV.1.32. Cinéticas de formación-degradación de los fotoproductos del p,p' -DDE.

La irradiación del p,p' -DDD da lugar a los **fotoproductos** que se muestran en la tabla IV.1.8. Uno de ellos, el **DDMU (2)** ya aparece cuando la fibra no se irradia (marcado en rojo en la tabla). Pero basándonos en la bibliografía [5,10], se puede afirmar que este compuesto es un

fotoproducto del DDD. Los otros dos fotoproductos se generan a partir del *p,p'*-DDD por **decloración reductiva** y **fotociclación**, tal y como se muestra en la figura IV.1.33. Los tres fotoproductos detectados en los estudios de fotodegradación en fibra del *p,p'*-DDD ya habían sido identificados como fotoproductos del *p,p'*-DDT.

Tabla IV.1.8. Fotoproductos del *p,p'*-DDD (foto-SPME, 18 W).

Fotoproducto	Estructura	Tiempo de retención (min)	Iones de identificación
3,6-Dicloro-9-metileno fluoreno		33.5	246,248,176
DDMU (2)		33.9	212,282,284
1,1-Dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano		34.1	201,166,203

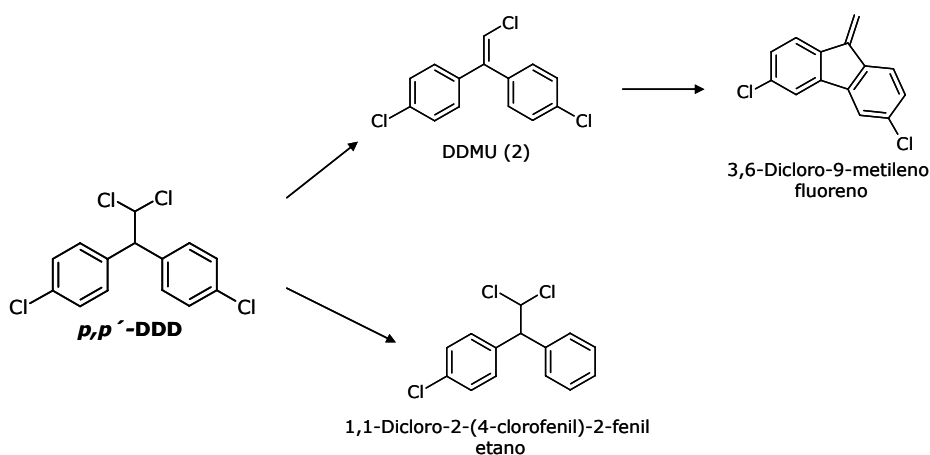


Figura IV.1.33. Rutas de fotodegradación del *p,p'*-DDD.

La figura IV.1.34 muestra las **cinéticas** obtenidas para los **fotoproductos e impurezas del *p,p'*-DDD**. Como puede verse, los dos fotoproductos claros del *p,p'*-DDD siguen cinéticas bastante lentas y no se consigue una fotodegradación completa en el tiempo de exposición UV estudiado, excepto para la impureza-fotoproducto DDMU (2).

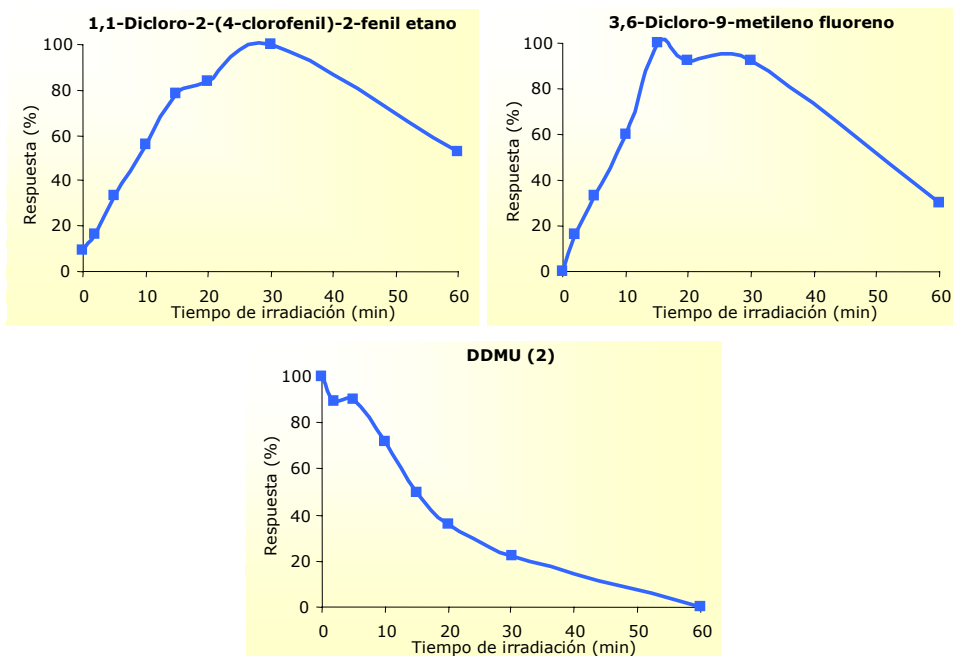


Figura IV.1.34. Cinéticas de formación-degradación de los fotoproductos e impurezas del p,p' -DDD.

1.7. RUTAS DE FOTODEGRADACIÓN DEL p,p' -DDT.

Todos los pasos llevados a cabo hasta el momento nos permiten postular los mecanismos de fotodegradación del p,p' -DDT. En las pruebas de foto-SPME del p,p' -DDT se han detectado 14 fotoproductos. **Mayoritariamente** se forman el DDMU, un isómero del DDE, el 3,6-dicloro-9-metileno fluoreno, la diclorobenzofenona y el diclorobenzhidrol. El p,p' -DDE y el p,p' -DDD aparecen como impurezas del DDT, de modo que no podemos afirmar rotundamente que sean fotoproductos del DDT, aunque basándonos en la bibliografía [2-12], estos dos compuestos son los fotoproductos principales del mismo. Teniendo en cuenta los fotoproductos identificados, la bibliografía consultada y las rutas de fotodegradación obtenidas para el p,p' -DDE y el p,p' -DDD, se propone el mecanismo de fotodegradación para el p,p' -DDT que se muestra en la figura IV.1.35.

La **formación de DDD** a partir del DDT se produce mediante **decloración** del carbono β . El mecanismo pasa por un radical que se forma mediante rotura homolítica del enlace entre ese carbono y un átomo de cloro. Este radical es estable debido a los otros dos átomos de cloro enlazados al carbono. El DDD generado, a su vez puede sufrir otra decloración para dar **1,1-dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano** mediante la sustitución de un átomo de cloro por uno de hidrógeno o puede perder HCl para transformarse en **DDMU**. El DDMU puede, a su vez, perder

un átomo de cloro unido al carbono β y dos átomos de hidrógeno de cada anillo aromático para transformarse en **3,6-dicloro-9-metileno fluoreno**. La transformación del DDT en **DDE** pasa por la pérdida de HCl y formación de un doble enlace entre el carbono α y el β . Mediante la pérdida de otro átomo de cloro del carbono β se obtiene DDMU. Otros fotoproductos se generan mediante **oxidación** (diclorobenzofenona y 1,4-dicloro-2,2-bis(4-hidroxifenol) eteno) del DDT y de sus principales fotoproductos.

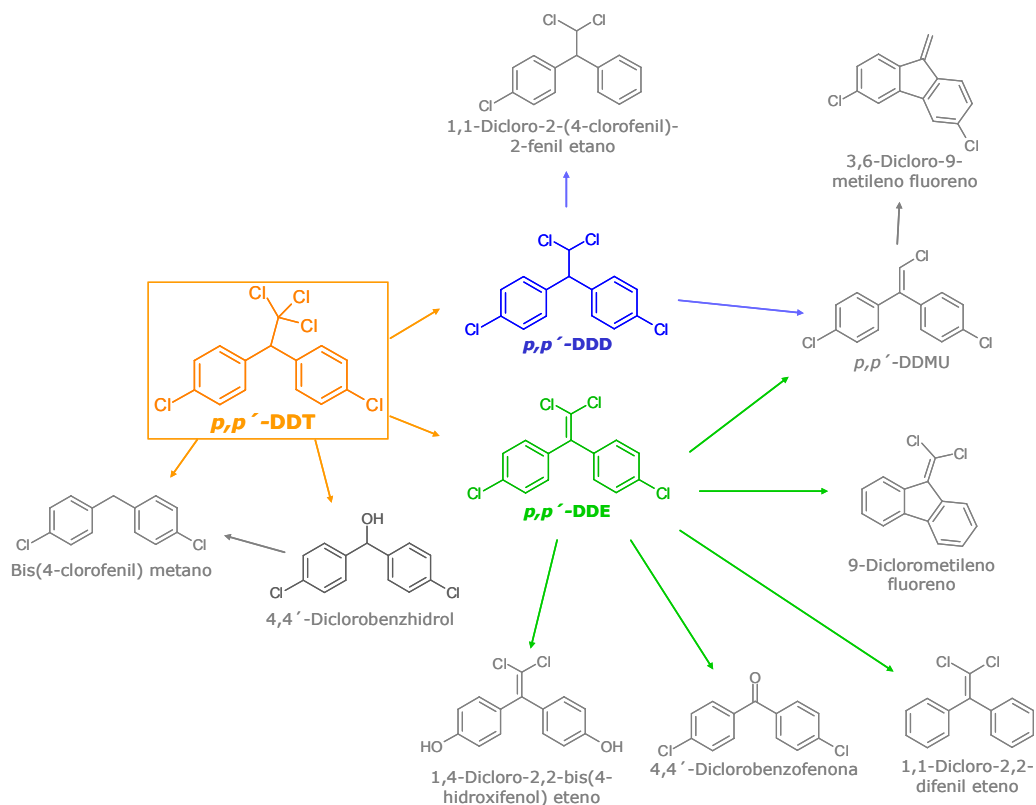


Figura IV.1.35. Rutas de fotodegradación del p,p' -DDT.

Varios autores han estudiado la fotodegradación del DDT en diferentes condiciones. Algunos han establecido rutas bastante completas de fotodegradación del DDT, mientras que otros solamente afirman que los fotoproductos principales del DDT son DDE y DDD. En la tabla IV.1.9 se muestra la relación de fotoproductos del p,p' -DDT detectados mediante foto-SPME y las referencias a otros autores que los han detectado ya en otras condiciones. Estas condiciones también se muestran resumidas en la tabla. Los fotoproductos detectados por la mayoría de los investigadores son: diclorobenzofenona, DDE y DDD. Es interesante observar el hecho de que en la fotodegradación del DDT, éste se transforma en varios productos de degradación isómeros. Así, en este trabajo se han detectado tres isómeros del DDMU y cuatro del DDE.

Tabla IV.1.9. Fotoproductos del *p,p'*-DDT en disolución, resumen bibliográfico.

Compuesto	Referencia (condiciones)
Bis(4-clorofenil)metano	Plimmer [3] (Metanol, UV)
	Hong [5] (Agua, UV)
1,1-Dicloro-2,2-difenil eteno	Jang [11] (Agua, sensibilizador, catalizador, UV)
	Hong [5] (Agua, UV)
4,4'-Diclorobenzofenona	Fleck [1] (Etanol, UV)
	Miller [2] (Ciclohexano, sensibilizadores, UV)
	Plimmer [3] (Metanol, UV)
	Miller [4] (Etanol y ciclohexano, sensibilizador, UV)
3,6-Dicloro-9-metileno fluoreno	Hong [5] (Agua, UV)
	Zaleska [7,8] (Agua, catalizador, UV)
DDMU	Hong [5] (Agua, UV)
	Zaleska [7] (Agua, catalizador, UV)
	Zhao [10] (Suelo, catalizador, UV)
4,4'-Diclorobenzhidrol	Hong [5] (Agua, UV)
1,1-Dicloro-2-(4-clorofenil)-2-fenil etano	Hong [5] (Agua, UV)
	Miller [2] (Ciclohexano, sensibilizadores, UV)
	Plimmer [3] (Metanol, UV)
	Miller [4] (Etanol y ciclohexano, sensibilizador, UV)
	Hong [5] (Agua, UV)
	Chu [6] (Surfactante, UV)
	Zaleska [7,8] (Agua, catalizador, UV)
DDE	Zhao [9,10] (Suelo, sensibilizadores, catalizador, Visible y UV)
	Jang [11] (Agua, sensibilizador, catalizador, UV)
	Miller [2] (Ciclohexano, sensibilizadores, UV)
	Plimmer [3] (Metanol, UV)
	Miller [4] (Etanol y ciclohexano, sensibilizador, UV)
	Hong [5] (Agua, UV)
	Chu [6] (Surfactante, UV)
DDD	Zaleska [7,8] (Agua, catalizador, UV)
	Zhao [9,10] (Suelo, catalizador, sensibilizadores, Visible y UV)
	Jang [11] (Agua, sensibilizador, catalizador, UV)

1.8. CONCLUSIONES.

La fibra que presenta mayor eficacia para la extracción del *p,p'*-DDT mediante SPME es la de PDMS; sólo cuando el DDT se encuentra absorbido en esta fibra se

degrada de un modo significativo, y la **disminución** de la respuesta analítica del compuesto estudiado **se debe exclusivamente a su degradación fotoquímica**.

Se han trazado las **cinéticas de fotodegradación del p,p' -DDT mediante foto-SPME y fotodegradación acuosa**, empleando **dos potencias de radiación UV**. También se ha estudiado la fotodegradación de su isómero, el o,p' -DDT. Los resultados obtenidos confirman que la degradación fotoquímica de este pesticida cuando se encuentra absorbido en la fibra de PDMS es muy similar a su fotodegradación en agua. Mediante **foto-SPME** se han detectado **catorce fotoproductos del DDT**, mientras que cuando se lleva a cabo la **fotodegradación en agua**, y posterior extracción de los fotoproductos, sólo se detectan nueve de ellos. Los resultados obtenidos por Hong y colab. [5] (estudiaron la fotodegradación del DDT en agua, pero empleando como técnica de extracción la LLE con diclorometano, posterior concentración hasta sequedad en corriente de nitrógeno y redisolución del residuo en acetato de etilo) son muy similares a los obtenidos mediante foto-SPME, que implica dos pasos (SPME e irradiación) y no requiere el uso de disolventes orgánicos. La foto-SPME permite además estudiar si los fotoproductos son susceptibles de fotodegradarse o no y trazar sus curvas cinéticas en función del tiempo de irradiación.

Para poder establecer la verdadera procedencia de los fotoproductos del DDT, se ha estudiado, mediante foto-SPME, la fotodegradación de dos de los principales fotoproductos-impurezas del mismo, el p,p' -DDE y el p,p' -DDD. Con la información obtenida se han propuesto los mecanismos de fotodegradación del DDT, que son de cloración reductiva, dehidrogenación reductiva y oxidación.

Puede concluirse, por tanto, que la **foto-SPME es una técnica simple y rápida, adecuada para llevar a cabo el estudio del comportamiento fotoquímico del DDT**.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] E. E. Fleck. The action of ultraviolet light on DDT. *Journal of the American Chemical Society*, 71 (1949) 1034-1036.
- [2] L. L. Miller, R. S. Narang. Induced photolysis of DDT. *Science*, 169 (1970) 368-369.
- [3] J. R. Plimmer, U. I. Klingebiel, B. E. Hummer. Photooxidation of DDT and DDE. *Science*, 167 (1970) 67-69.
- [4] L. L. Miller, R. S. Narang, G. D. Nordblom. Sensitized photolysis of DDT and decyl bromide. *Journal of Organic Chemistry*, 38 (1973) 340-346.
- [5] J. Hong, J.-S. Yoo, S.-Y. Jung, K.-J. Kim. Identification of photodegradation products of DDT in water. *Analytical Sciences*, 13 (1997) 75-82.
- [6] W. Chu. Photodechlorination mechanism of DDT in a UV/surfactant system. *Environmental Science and Technology*, 33 (1999) 421-425.
- [7] A. Zaleska, J. Hupka, A. Silowiecki, M. Wiergowski, M. Biziuk. Destruction of chlorinated pesticides in TiO₂-enhanced photochemical process. *International Journal of Photoenergy*, 1 (1999) 1-6.
- [8] A. Zaleska, J. Hupka, M. Wiergowski, M. Biziuk. Photocatalytic degradation of lindane, *p,p'*-DDT and methoxychlor in an aqueous environment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 135 (2000) 213-220.
- [9] X. Zhao, X. Quan, H. Zhao, S. Chen, Y. Zhao, J. Chen. Different effects of humic substances on photodegradation of *p,p'*-DDT on soil surfaces in the presence of TiO₂ under UV and visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167 (2004) 177-183.
- [10] X. Quan, X. Zhao, S. Chen, H. Zhao, J. Chen, Y. Zhao. Enhancement of *p,p'*-DDT photodegradation on soil surfaces using TiO₂ induced by UV-light. *Chemosphere*, 60 (2005) 266-273.
- [11] S.-J. Jang, M.-S. Kim, B.-W. Kim. Photodegradation of DDT with the photodeposited ferric ion on the TiO₂ film. *Water Research*, 39 (2005) 2178-2188.
- [12] J. Dolinová, J. Klánová, P. Klán, I. Holoubek. Photodegradation of organic pollutants on the spruce needle wax surface under laboratory conditions. *Chemosphere*, 57 (2004) 1399-1407.

2. FOTODEGRADACIÓN DE OTROS PESTICIDAS.

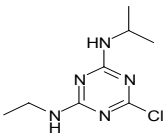
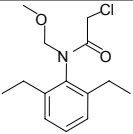
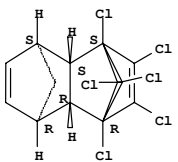
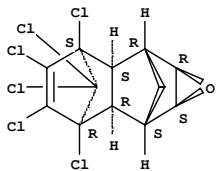
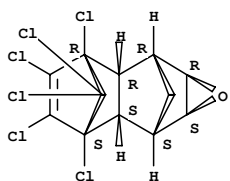
2.1. INTRODUCCIÓN.	167
2.2. PRUEBAS PREVIAS.	168
2.3. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN: FOTO-SPME vs FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.	170
2.4. FOTOPRODUCTOS.	173
2.4.1. FOTOPRODUCTOS DE LA ATRACINA.	174
2.4.2. FOTOPRODUCTOS DEL ALACLORO.	175
2.4.3. FOTOPRODUCTOS DE LOS PESTICIDAS CICLODIENO CLORADOS: ALDRINA, DIELDRINA Y ENDRINA.	176
2.4.4. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN DE LOS FOTOPRODUCTOS.	180
2.5. CONCLUSIONES.	182
ESPECTROS DE MASAS.	183
BIBLIOGRAFÍA.	193

2. FOTODEGRADACIÓN DE OTROS PESTICIDAS.

2.1. INTRODUCCIÓN.

En esta parte de la tesis se ha estudiado el comportamiento fotoquímico de cinco pesticidas, tanto en la fibra de SPME como en agua. Los cinco pesticidas que se han considerado en esta parte del trabajo se muestran en la tabla IV.2.1, junto con sus estructuras, el tiempo de retención de cada uno y sus iones de cuantificación (subrayados) e identificación.

Tabla IV.2.1. Estructura química, tiempos de retención e iones característicos de los pesticidas estudiados.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Estructura química	Iones de identificación
Atracina	19.5		<u>216</u> ,200,173
Alacloro	21.5		<u>238</u> ,188,160
Aldrina	22.8		<u>293</u> ,263,221
Dieldrina	27.3		<u>279</u> ,243,345
Endrina	28.5		<u>281</u> ,245,263

2.2. PRUEBAS PREVIAS.

Inicialmente, se han probado **diferentes condiciones de extracción empleando la fibra de PDMS**. La elección de la fibra de PDMS para evaluar las condiciones de extracción se basa en los resultados obtenidos para el DDT, en los que se ponía de manifiesto que únicamente se podían realizar estudios de degradación fotoquímica al emplear este recubrimiento. De todos modos, para verificar que esto también se cumple con estos pesticidas, posteriormente se realizarán los experimentos de fotodegradación en fibra empleando distintos tipos de fibras de SPME.

Para estudiar las condiciones de extracción, se han empleado varias alícuotas de 5 mL de una disolución acuosa con 20 ng/mL de cada pesticida. Las condiciones evaluadas han sido: **SPME directa a 25 y a 100 °C y HS-SPME** también a estas dos temperaturas. En todos los casos se ha agitado magnéticamente la disolución acuosa durante la extracción y el tiempo de extracción se ha fijado en 30 min. Los mejores resultados se han obtenido al realizar la SPME sumergiendo la fibra en la disolución (SPME directa) y cuando la temperatura de la misma es de 25 °C (ver figura IV.2.1).

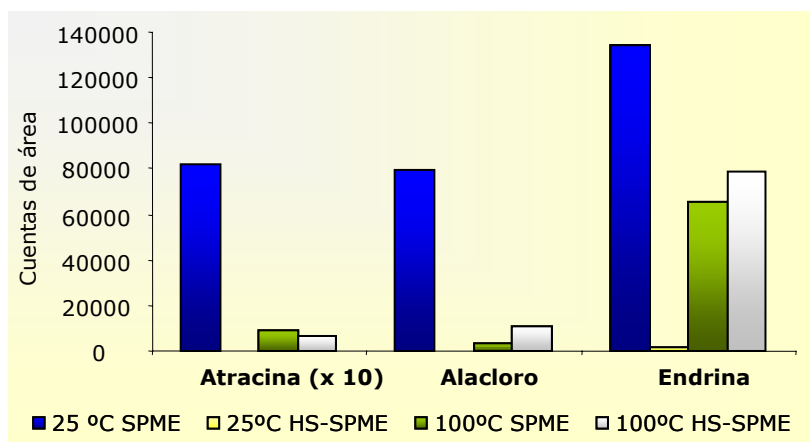


Figura IV.2.1. Estudio de las condiciones de extracción.

En la figura sólo se muestran los resultados obtenidos para uno de los tres insecticidas ciclodieno clorados estudiados, la endrina, puesto que el comportamiento de los tres es muy similar. Por tanto, el resto de experimentos se llevará a cabo mediante **SPME directa a 25 °C y con agitación magnética de la disolución**.

Como ya se ha mencionado, aunque los resultados para el DDT nos indican que la fotodegradación “en-fibra” sólo tiene lugar apreciablemente cuando se emplea la fibra de PDMS, se ha evaluado si este comportamiento se repite con estos cinco pesticidas. Para ello se han realizado **experimentos comparativos con cuatro tipos de recubrimientos poliméricos de SPME** (PDMS; PDMS/DVB; PA y CAR/PDMS). En estas pruebas se ha trabajado con alícuotas de 5 mL de una disolución acuosa de 200 ng/mL de cada pesticida. Las pruebas se han realizado por duplicado. En la primera serie de experimentos, se realiza la extracción con las distintas fibras y, después de 30 minutos, se inyecta directamente en el sistema cromatográfico. En la segunda serie de pruebas, después de cada extracción cada fibra se irradia durante 30 minutos con luz UV y posteriormente se inserta en el inyector del cromatógrafo de gases. Los resultados obtenidos se muestran en la figura IV.2.2.

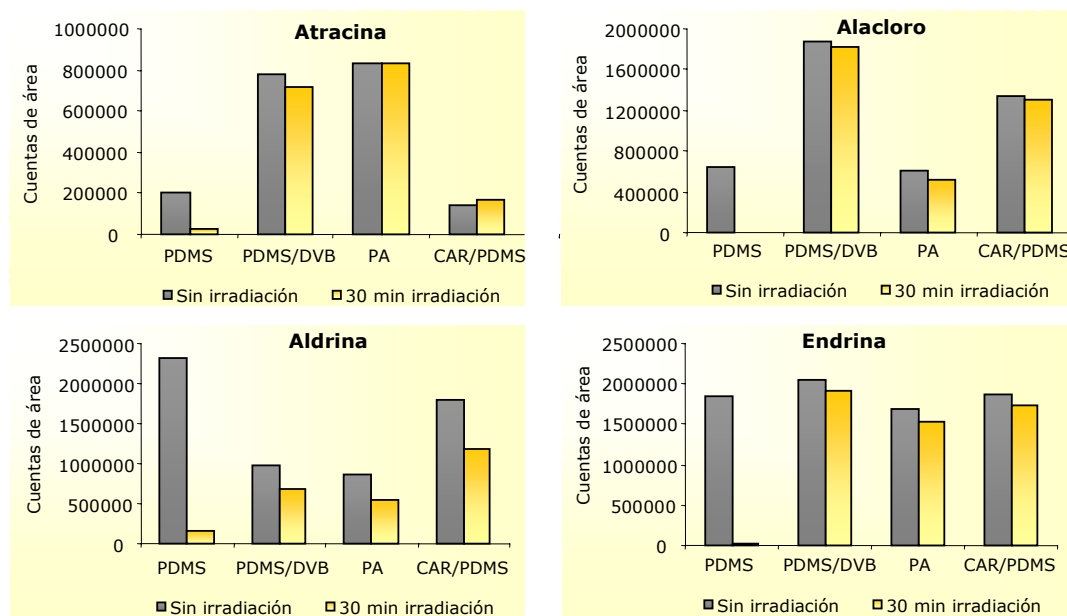


Figura IV.2.2. Ensayos de irradiación sobre distintos recubrimientos poliméricos de fibra de SPME.

En la figura no se muestran los resultados obtenidos para la dieldrina, puesto que su comportamiento es similar al de su isómero, la endrina. De la figura IV.2.2 pueden obtenerse varias conclusiones. En primer lugar, los **recubrimientos poliméricos más eficientes** para la extracción de la atracina son las de PDMS-DVB y PA, ambas de mayor polaridad que la de PDMS. Para el alacloro, la fibra más eficaz es la de PDMS-DVB, mientras que para la endrina y la dieldrina todas presentan una eficacia similar. Sólo para la aldrina, la fibra de PDMS es la que extrae mayor cantidad de compuesto.

Por otro lado, al igual que sucedía en el caso del DDT, sólo se produce una considerable **disminución de la respuesta cromatográfica al irradiar la fibra** cuando los diferentes pesticidas están absorbidos en la fibra de **PDMS**. De todos modos al emplear los otros recubrimientos poliméricos también existe fotodegradación, confirmada por la aparición de fotoproductos, aunque ésta se produce en mucha menor extensión. Por este motivo, aunque la fibra de PDMS no es la óptima para la extracción de dos de los pesticidas objetivo, es la única sobre la que se produce una degradación significativa de todos los pesticidas estudiados, por lo que es la fibra seleccionada para realizar el resto del trabajo.

Los resultados de los tests térmico y de oscuridad llevados a cabo empleando esta fibra (ver tabla IV.2.2) así como la detección de un gran número de fotoproductos confirma la fotodegradación de los cinco analitos objetivo. La cantidad de compuesto que permanece en la fibra de PDMS después de la irradiación UV está entre un 0.5 y un 12% respecto a la cantidad inicial del mismo antes de la irradiación. Como puede verse no hay pérdidas por volatilización y/o degradación térmica con excepción de la aldrina. La aldrina presenta un descenso de aproximadamente un 25% en la respuesta analítica en estos tests, pero considerando que este descenso es de un 93% después de 30 minutos de irradiación y la aparición de fotoproductos, se puede afirmar que se produce también la fotodegradación de la aldrina.

Tabla IV.2.2. Tests de oscuridad térmico.

Compuesto	Respuesta (%)		
	Test de oscuridad	Test térmico	30 min irradiación UV
Atracina	101	98	12
Alacloro	99	88	<1
Aldrina	72	76	7
Dieldrina	100	117	9
Endrina	101	119	2

2.3. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN: FOTO-SPME vs FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.

Para estudiar la **cinética de fotodegradación de estos pesticidas** se ha empleado una disolución acuosa con una concentración de 200 ng/mL de cada uno de ellos con excepción de la atracina cuya concentración ha sido de 2 µg/mL. La influencia del tiempo de irradiación sobre la concentración de pesticida se ha estudiado mediante **foto-SPME y fotodegradación acuosa**, y los resultados se muestran en las figuras IV.2.3 y IV.2.4, expresados como porcentaje de compuesto sin degradar respecto a la cantidad inicial. La fotodegradación "en fibra" de estos

compuestos (figura IV.2.3) es un proceso bastante rápido y después de 30 minutos de irradiación de la misma, los porcentajes de pesticida sin fotodegradar oscilan entre el 0.5% (alacloro) y el 12% (atracina). Después de 60 minutos tan sólo una proporción menor del 4% de todos los analitos permanece en la fibra. Las cinéticas de estos analitos cuando se fotodegradan en el agua (figura IV.2.4) son bastante similares a las obtenidas cuando se fotodegradan en la fibra y la fotodegradación acuosa de los mismos también es un proceso rápido en las condiciones estudiadas.

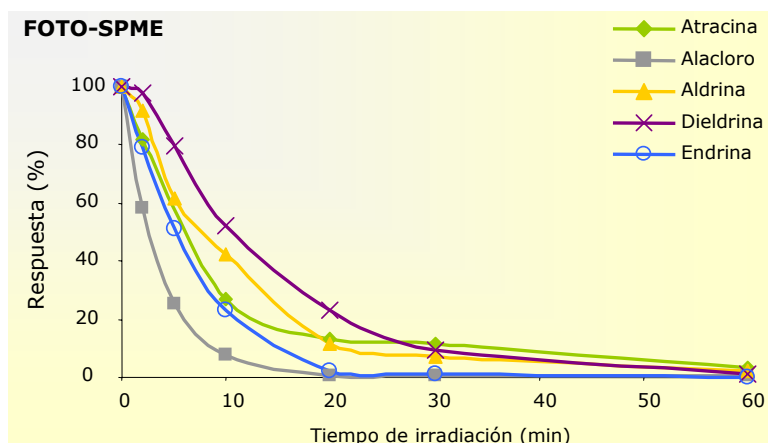


Figura IV.2.3. Cinéticas de foto-SPME de los cinco pesticidas.

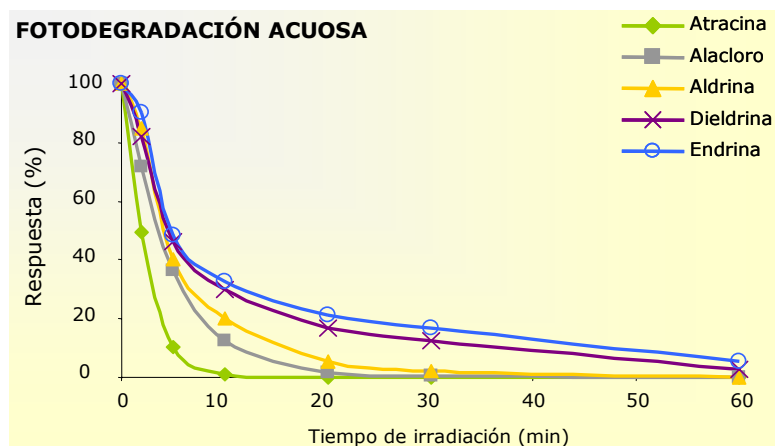


Figura IV.2.4. Cinéticas de fotodegradación acuosa.

Estas pruebas se han realizado a su vez empleando una **disolución acuosa de 20 ng/mL** de cada analito (200 ng/mL de atracina). Al estudiar la fotodegradación en fibra y en agua de estas disoluciones más diluidas se han **obtenido cinéticas muy similares a las obtenidas con**

la disolución más concentrada, tal y como se comprueba al comparar los valores de tiempos de vida media calculados a partir de las cinéticas de foto-SPME y fotodegradación acuosa de la disolución de 200 ng/mL (tabla IV.2.3) y de 20 ng/mL (tabla IV.2.4). Esto indica que la **fotodegradación de los cinco pesticidas sigue cinéticas de orden uno** en estas condiciones. En estas tablas también se muestran los valores calculados de las constantes de velocidad (pendientes de las rectas) y los coeficientes de regresión de las rectas obtenidas al representar el logaritmo neperiano de la respuesta frente al tiempo de irradiación para cada pesticida.

Tabla IV.2.3. Constantes cinéticas aparentes, coeficientes de regresión y tiempos de vida media, calculados a partir de la recta $\ln(\text{resp, \%})$ frente al tiempo (200 ng/mL).

Compuesto	Foto-SPME			Fotodegradación acuosa		
	k (min^{-1})	r	$t_{1/2}$ (min)	k (min^{-1})	r	$t_{1/2}$ (min)
Atracina	0.1023	0.996	6.78	0.3863	0.988	1.79
Alacloro	0.2533	0.999	2.74	0.1862	0.990	3.72
Aldrina	0.0899	0.990	7.71	0.1843	0.998	3.76
Dieldrina	0.0647	0.991	10.71	0.1407	0.991	4.93
Endrina	0.1483	0.999	4.67	0.1291	0.976	5.37

Tabla IV.2.4. Constantes cinéticas aparentes, coeficientes de regresión y tiempos de vida media, calculados a partir de la recta $\ln(\text{resp, \%})$ frente al tiempo (20 ng/mL).

Compuesto	Foto-SPME			Fotodegradación acuosa		
	k (min^{-1})	r	$t_{1/2}$ (min)	k (min^{-1})	r	$t_{1/2}$ (min)
Atracina	0.1112	0.991	6.23	0.4603	0.995	1.51
Alacloro	0.2133	0.991	3.25	0.2041	0.997	3.40
Aldrina	0.0889	0.979	7.79	0.1608	0.997	4.31
Dieldrina	0.0584	0.990	11.87	0.1578	0.987	4.39
Endrina	0.1264	0.995	5.48	0.1506	0.962	4.60

Las constantes de velocidad son similares, independientemente de la concentración inicial de compuesto. Los tiempos de vida media se encuentran, aproximadamente, entre los tres y los doce minutos para la foto-SPME; y entre los dos y los seis minutos cuando la fotodegradación se produce en el agua. Estos datos confirman, por tanto que ambos procedimientos dan resultados muy similares.

Aunque ya se ha comprobado que la fotodegradación de los cinco pesticidas sigue cinéticas de orden uno en las condiciones estudiadas, el orden de reacción puede calcularse a partir de los tiempos de vida media obtenidos experimentalmente mediante el "método de comparación de

tiempos de vida media”, aplicando la siguiente ecuación, ya mencionada en la sección II, apartado 1.5:

$$n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2})_1 - \ln(t_{1/2})_2}{\ln C_2 - \ln C_1}$$

Los resultados se muestran en la tabla IV.2.5 y, como puede verse, para todos los pesticidas estudiados y en las condiciones estudiadas, las cinéticas son de primer orden.

Tabla IV.2.5. Órdenes de reacción calculados experimentalmente mediante el “método de comparación de tiempos de vida media”.

Compuesto	n	
	Foto-SPME	Fotodegradación acuosa
Atracina	0.96	0.93
Alacloro	1.07	0.96
Aldrina	1.00	1.06
Dieldrina	1.04	0.95
Endrina	1.07	0.94

Por último, se han realizado **estudios individuales de todos los pesticidas** incluidos en la mezcla. Los resultados en cuanto a cinéticas de fotodegradación son prácticamente iguales a los obtenidos en la mezcla. Por otro lado, los estudios individuales permiten asignar cada fotoproducto al pesticida del que procede y así es posible establecer las **rutas de fotodegradación de los mismos**.

2.4. FOTOPRODUCTOS.

Se ha detectado un gran número de fotoproductos en los estudios de foto-SPME y fotodegradación acuosa de los cinco pesticidas y han sido identificados mediante el análisis detallado de sus espectros de masas, por coincidencia con la base de datos de espectros de masas NIST y con ayuda de la bibliografía. Los estudios individuales han permitido asignar cada fotoproducto al compuesto del que procede, resultados que se muestran en las tablas IV.2.6 a IV.2.10.

2.4.1. FOTOPRODUCTOS DE LA ATRACINA.

En la tabla IV.2.6 se detallan los fotoproductos detectados en la fotodegradación de la atracina, también se indican las referencias de los trabajos realizados por otros investigadores en los que han detectado los mismos fotoproductos. Las rutas de fotodegradación propuestas para este pesticida se muestran en la figura IV.2.5, los fotoproductos en rojo no se han detectado previamente.

Tabla IV.2.6. Fotoproductos de la atracina.

Clave	Fotoproducto	Iones de identificación	Foto-SPME	Fotodegradación acuosa	Ref.
At1	N-(1-Metiletil)-1,3,5-triacina-2,4-diamina	<u>138</u> ,153,111	+		
At2	N-Etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triacina-2,4-diamina	<u>181</u> ,166,138	+		
At3	6-Cloro-N-etil-1,3,5-triacina-2,4-diamina	<u>145</u> ,173,158	+		[1-11]
At4	6-Cloro-N-(1-metiletil)-1,3,5-triacina-2,4-diamina	<u>172</u> ,187,145	+		[1-11]
At5	4,6-Bis[(1-metiletil)amino]-1,3,5-triacin-2(1H)-ona	<u>197</u> ,155,169	+	+	[2-13]

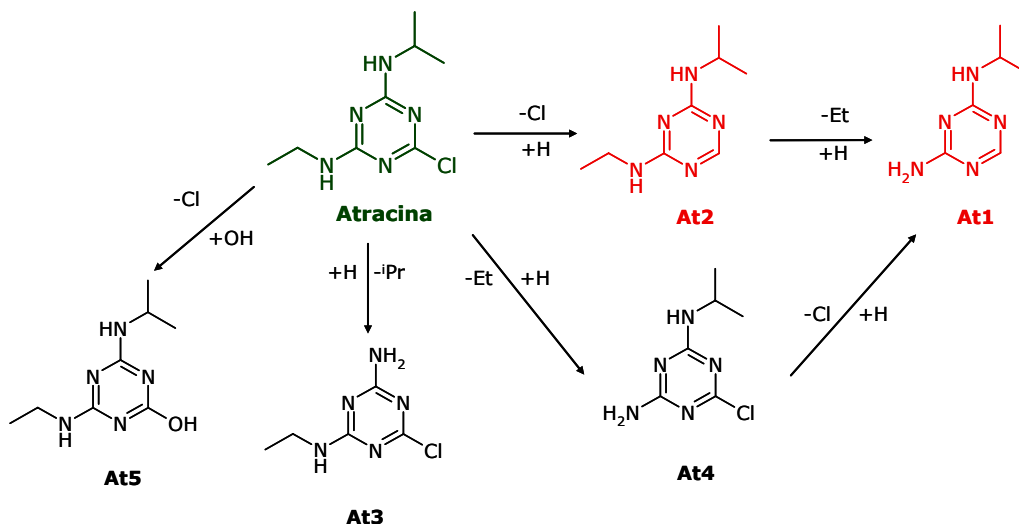


Figura IV.2.5. Mecanismos de fotodegradación propuestos para la atracina.

El fotoproducto principal de la atracina en estas condiciones es el generado cuando pierde un átomo de cloro por **decloración reductiva**, así se obtiene el At2. Este fotoproducto, a su vez, puede perder el grupo etilo para generar At1. La decloración de la atracina es un paso importante puesto que la sustitución de ese átomo de cloro por hidrógeno hace que la atracina pierda su

fitotoxicidad. La atracina también se fotodegrada siguiendo otras rutas en las que no pierde el cloro, sino el grupo etilo o el grupo iso-propilo (dealquilación) para generar At4 y At3, respectivamente. Como puede verse en la figura IV.2.5, At5 es el fotoproducto generado cuando tiene lugar la sustitución del átomo de cloro por un grupo hidroxilo (OH) (hidroxilación) en la molécula de partida.

Como puede verse en la tabla IV.2.6, cuando se estudia la **fotodegradación en agua** de la atracina sólo se detecta un fotoproducto, At5. Hecho que, de nuevo, pone de manifiesto las ventajas de la foto-SPME a la hora de la detección de los fotoproductos de un determinado compuesto.

2.4.2. FOTOPRODUCTOS DEL ALACLORO.

En la tabla IV.2.7 se muestran los fotoproductos detectados en la fotodegradación de la alacloro y las referencias bibliográficas de los trabajos en los que estos fotoproductos han sido detectados previamente. La mayoría de los fotoproductos de este pesticida se han detectado en las pruebas de foto-SPME, mientras que en agua sólo se han encontrado A3, A6, A7 y A10.

Tabla IV.2.7. Fotoproductos del alacloro.

Clave	Fotoproducto	Iones de identificación	Foto-SPME	Fotodegradación acuosa	Ref.
A1	N-(2,6-Dietilfenil)metileno amina	<u>146</u> ,118,161	+		
A2	Dietilbencenamina	<u>134</u> ,149,119	+		[14]
A3	8-Etil-3,4-dihidro-1-metil-2(1H)-quinolina	<u>121</u> ,161,136	+	+	
A4	7-Etil-2,3-dihidro-1H-indol	<u>132</u> ,117,147	+		
A5	7-Etil-N-metilindolina	<u>133</u> ,161,119	+		
A6	8-Etil-1-metoximetil-1,2,3,4-tetrahidro quinolinona	<u>160</u> ,132,191	+	+	
A7	N-(2,6-Dietilfenil)-N-metilacetamida	<u>146</u> ,161,178	+	+	[15-18]
A8	3-(2,6-Dietilfenil)-2-oxazolidinona	<u>177</u> ,148,219	+		[17,19]
A9	2-Oxo-N-(2,6-dietilfenil)-N-(metoximetil) acetamida	<u>188</u> ,160,174	+		
A10	2-Hidroxi-N-(2,6-dietilfenil)-N-(metoximetil) acetamida	<u>188</u> ,160,146	+	+	[14-17, 19-20]

La figura IV.2.6 muestra los mecanismos de fotodegradación propuestos para el alacloro, se representan de un modo esquemático puesto que la formación de estos fotoproductos pasa por la generación de distintos radicales intermedios que no se detallan en la figura con el objetivo de

simplificarla. En rojo se han trazado los fotoproductos no detectados previamente en otros trabajos. Los fotoproductos con una respuesta cromatográfica más elevada son A2, A7, A8 y A10. Los mecanismos de fotodegradación postulados son los siguientes: **reducción** para generar A1 y A2; **ciclación** que da lugar a A3, A5, A6, A8 y **decloración** mediante la cual se obtiene A7.

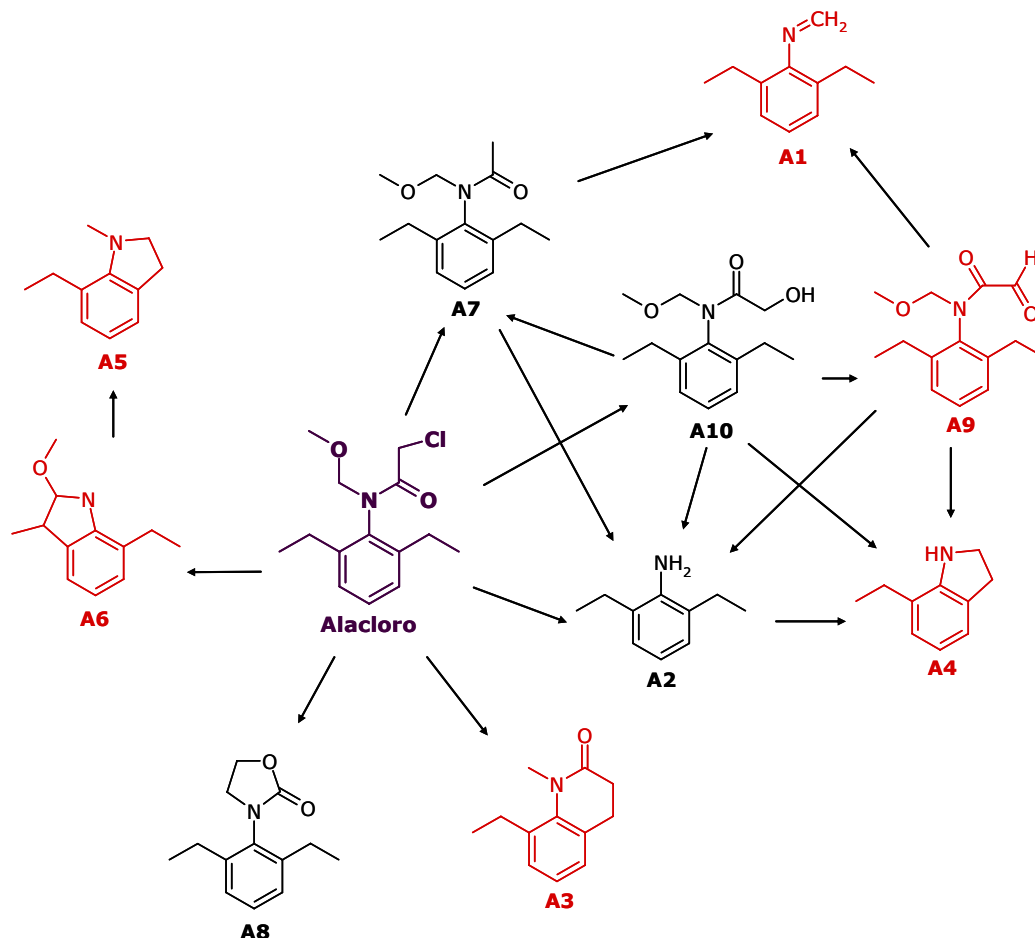


Figura IV.2.6. Mecanismos de fotodegradación propuestos para el alacloro.

2.4.3. FOTOPRODUCTOS DE LOS PESTICIDAS CICLODIENO CLORADOS: ALDRINA, DIELDRINA Y ENDRINA.

La figura IV.2.7 muestra los cromatogramas desglosados por iones para aldrina, dieldrina y endrina y algunos de sus fotoproductos, obtenidos en el control y cuando la fibra se irradia durante 20 y 60 minutos, en las pruebas de foto-SPME de la mezcla.

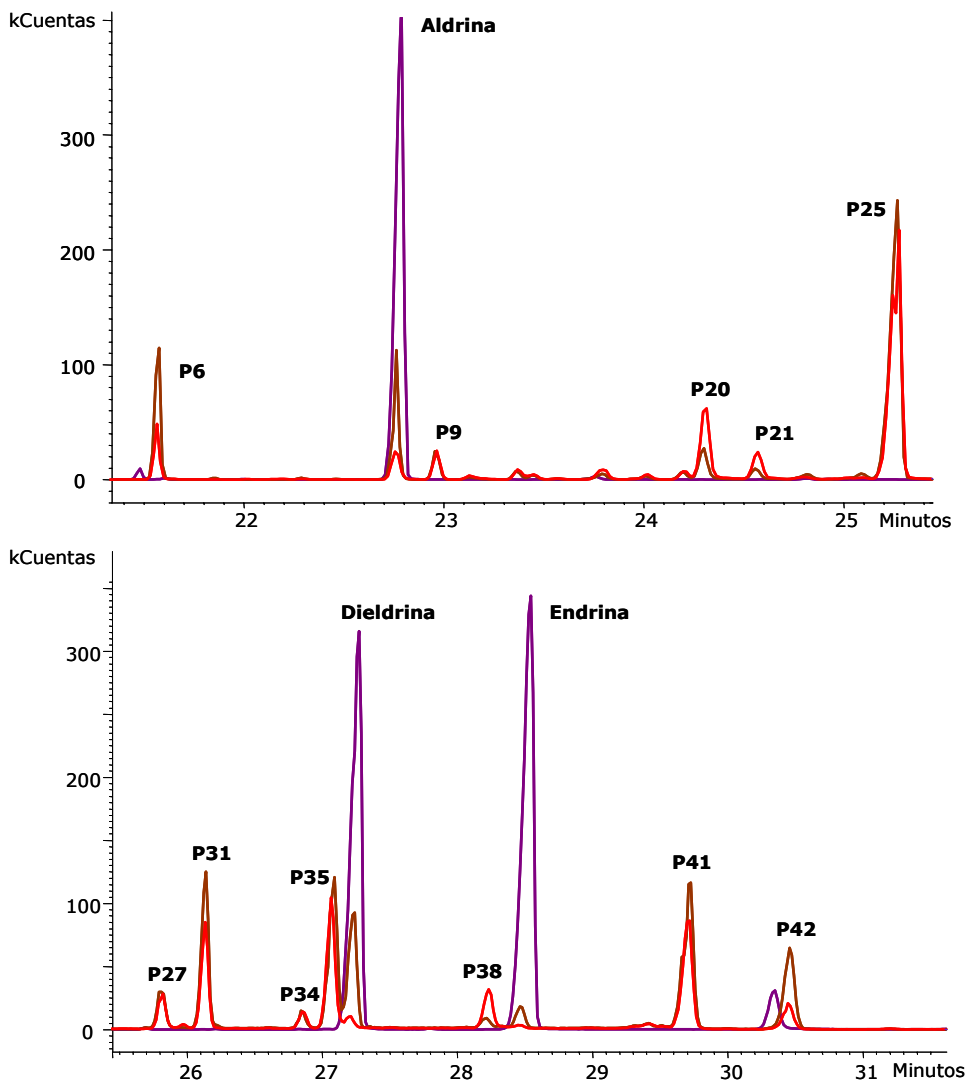


Figura IV.2.7. Cromatogramas desglosados por iones de cuantificación obtenidos en las pruebas de foto-SPME de la mezcla de los cinco pesticidas, en la prueba control (línea violeta), e irradiando la fibra 20 (línea marrón) y 60 min (línea roja).

En esta figura, se observa claramente la fotodegradación de los analitos objetivo, así como la formación de algunos de sus fotoproductos.

En las tablas IV.2.8, IV.2.9 y IV.2.10 se detallan los fotoproductos detectados y su posible identificación, sobre la base de sus espectros de masas, en los estudios de fotodegradación de la aldrina, dieldrina y endrina, respectivamente. Analizando detenidamente los espectros de masas de cada fotoproducto y la estructura de la molécula de la que proceden, se puede deducir con certeza la fórmula molecular del compuesto generado, pero no su estructura. La mayoría de los

fotoproductos detectados mediante foto-SPME también aparecen en la fotodegradación en agua de estos compuestos.

La **dieldrina es un fotoproducto de la aldrina** (tabla IV.2.8) y P25 es el único fotoproducto común a estos dos pesticidas. P26, P30 y P39 se han detectado en la fotodegradación de dieldrina y endrina. Los mecanismos de fotodegradación de estos tres pesticidas ciclodieno clorados son similares, como es lógico puesto que todos tienen estructuras similares e, incluso, dieldrina y endrina son isómeros estructurales. El mecanismo de fotodegradación más importante es la **decloración reductiva** y ya ha sido observado por otros investigadores. Así, Lombardo y colab. [21] lo han confirmado para la dieldrina e Ivie y Casida [22] para varios pesticidas de esta familia. Aparte de esta reacción, también se han identificado fotoproductos que proceden de la **reducción, oxidación e isomerización** del compuesto padre. Las reacciones de isomerización ya habían sido detectadas por Ivie y Casida [23]; Lombardo y colab. [21] y Draper y Crosby [24].

Tabla IV.2.8. Fotoproductos de la aldrina.

Clave	Fotoproducto	Iones de identificación	Foto-SPME	Fotodegradación acuosa
P1	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₃	<u>230</u> ,195,152	+	+
P2		<u>195</u> ,230,152	+	+
P3	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄	<u>223</u> ,187,259	+	+
P4	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₃	<u>195</u> ,230,152	+	+
P5	C ₁₂ H ₉ Cl ₅	<u>229</u> ,187,259	+	+
P6	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄	<u>223</u> ,187,259	+	+
P9	C ₁₂ H ₉ Cl ₅	<u>259</u> ,222,186	+	+
P25	C₁₂H₉Cl₅O	<u>311</u>,229,209	+	+
P27	C ₁₂ H ₉ Cl ₅	<u>259</u> ,222,186	+	+
P29	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄	<u>223</u> ,187,259	+	+
P32	C ₁₂ H ₈ Cl ₄ O ₂	<u>233</u> ,197,261	+	+
DIELDRINA		<u>277</u>,279,243	+	+
P35	C ₁₂ H ₈ Cl ₅ O ₂	<u>268</u> ,231,196	+	
P37	C ₁₂ H ₈ Cl ₄	<u>259</u> ,222,187	+	+
P38	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₆	<u>364</u> ,195,293	+	+
P40	C ₁₂ H ₉ Cl ₅	<u>293</u> ,258,220	+	+
P43	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₆	<u>331</u> ,295,257	+	+

Los fotoproductos P5, P9, P27 y P40 se forman mediante la sustitución en la aldrina de un átomo de cloro por uno de hidrógeno (decloración reductiva). Si se produce otra sustitución de

este tipo en estos fotoproductos con cinco átomos de cloro se generan P3, P6 y P29. Si en lugar de la sustitución tiene lugar la pérdida de HCl y formación de un doble enlace carbono-carbono se genera P37.

P3, P6 y P29 a su vez pueden perder otro átomo de cloro más y así se forman P1, P2 y P4. P25 se forma cuando la aldrina pierde sufre una dechloración y posterior hidroxilación.

A través de reacciones de oxidación se forman P32, P35 y la dieldrina. P38 se forma a través de la reducción de uno de los dobles enlaces carbono-carbono de la aldrina y si este proceso se repite, se puede generar P43.

Tabla IV.2.9. Fotoproductos de la dieldrina.

Clave	Fotoproducto	Iones de identificación	Foto-SPME	Fotodegradación acuosa
P7		<u>209,175,275</u>	+	
P10			+	
P16	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	<u>275,209,239</u>	+	+
P18			+	
P22		<u>195,230,209</u>	+	
P24		<u>245,209,311</u>	+	+
P25	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	<u>311,229,209</u>	+	+
P26		<u>245,209,311</u>	+	+
P28		<u>312,209,245</u>	+	
P30	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	<u>245,209,312</u>	+	+
P31	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	<u>243,325,219</u>	+	
P36		<u>209,311,273</u>	+	+
P39	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	<u>283,245,311</u>	+	+
P42		<u>209,311,273</u>	+	+
P45	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₆ O	<u>281,245,345</u>	+	+

P24, P25, P26, P36, P39 Y P42 se forman por dechloración reductiva de la **dieldrina**. Si este proceso se repite para estos fotoproductos que tienen cinco átomos de cloro, se formarían P7, P10, P16, P18, P22, P28 y P30. La formación de estos fotoproductos además implica que también se produce fotoisomerización. P45 se genera por reducción del doble enlace carbono-carbono y P31 por la apertura del anillo epóxido y formación posterior de un doble enlace carbono-carbono con pérdida de una molécula de agua.

Tabla IV.2.10. Fotoproductos de la endrina.

Clave	Fotoproducto	Iones de identificación	Foto-SPME	Fotodegradación acuosa
P8		<u>283</u> ,211,245	+	+
P11	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₄ O	<u>211</u> ,175,245	+	
P12			+	
P13		<u>211</u> ,247,277	+	
P14	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₃ O		+	
P15	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	<u>245</u> ,209,311	+	+
P17	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₅ O	<u>277</u> ,215,176		+
P19			+	+
P20	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	<u>275</u> ,211,175	+	
P21			+	
P23	C ₁₂ H ₈ Cl ₄ O ₂	<u>298</u> ,214,143	+	
P26	C₁₂H₉Cl₅O	<u>245</u>,209,311	+	+
P30	C₁₂H₁₀Cl₄O	<u>245</u>,209,312	+	+
P33		<u>283</u> ,245,311	+	+
P34	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	<u>311</u> ,245,211	+	+
P39		<u>283</u>,245,311	+	+
P41	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	<u>283</u> ,245,209	+	+
P44	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₆ O	<u>345</u> ,279,380	+	+

Por dechloración reductiva sucesiva de la **endrina** se forman fotoproductos con cinco (P15, P26, P33, P34 y P39); cuatro (P19, P20, P21, P30 y P41) y tres (P13 y P14) átomos de cloro. La formación de P8, P11, P12 y P17 requiere que algunos de estos fotoproductos sufran la apertura del anillo epóxido y la reducción del doble enlace carbono-carbono. Por otro lado, la fórmula molecular de P44 sugiere que la endrina reacciona mediante apertura fotoinducida del anillo epóxido o por reducción del doble enlace carbono-carbono; mientras que la formación de P23 implica la oxidación de la endrina.

2.4.4. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN DE LOS FOTOPRODUCTOS.

Las **cinéticas de formación y degradación de los fotoproductos** se pueden monitorizar mediante foto-SPME. Al igual que sucedía en el caso del DDT, se ha observado que los fotoproductos generados son, a su vez, fotodegradables. De modo que se obtiene, en general,

un perfil cinético que muestra un máximo después de un tiempo determinado de irradiación de la fibra que depende del compuesto.

La figura IV.2.8 representa, como ejemplo, alguna de estas cinéticas. Como puede apreciarse, algunos fotoproductos se forman rápidamente (ver cinéticas de At4 y P6), cuando el tiempo de irradiación es corto y una vez que alcanzan su concentración máxima, se degradan rápidamente. Otros fotoproductos, como P25, se fotodegradan mucho más lentamente o incluso no se llega a apreciar un descenso visible en su respuesta en el tiempo de irradiación estudiado. Otro tipo de comportamiento observado para los fotoproductos de estos pesticidas es el intermedio, como A6.

Las cinéticas obtenidas en las pruebas de fotodegradación en agua son similares, en todos los casos, a las obtenidas mediante foto-SPME.

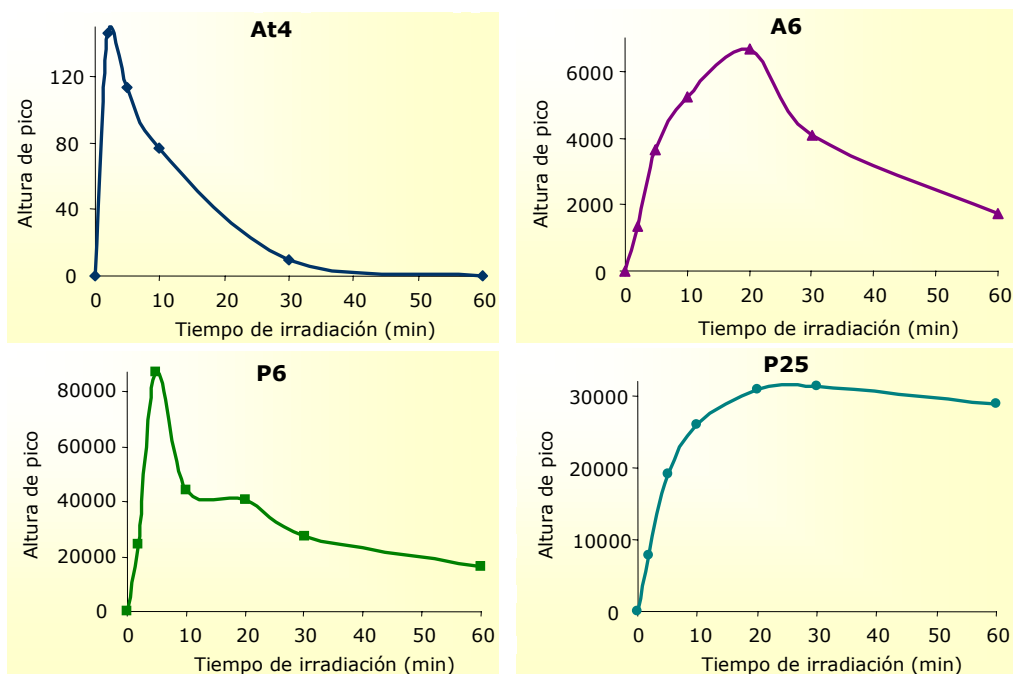


Figura IV.2.8: Cinéticas de foto-SPME de algunos de los fotoproductos de los pesticidas estudiados.

2.5. CONCLUSIONES.

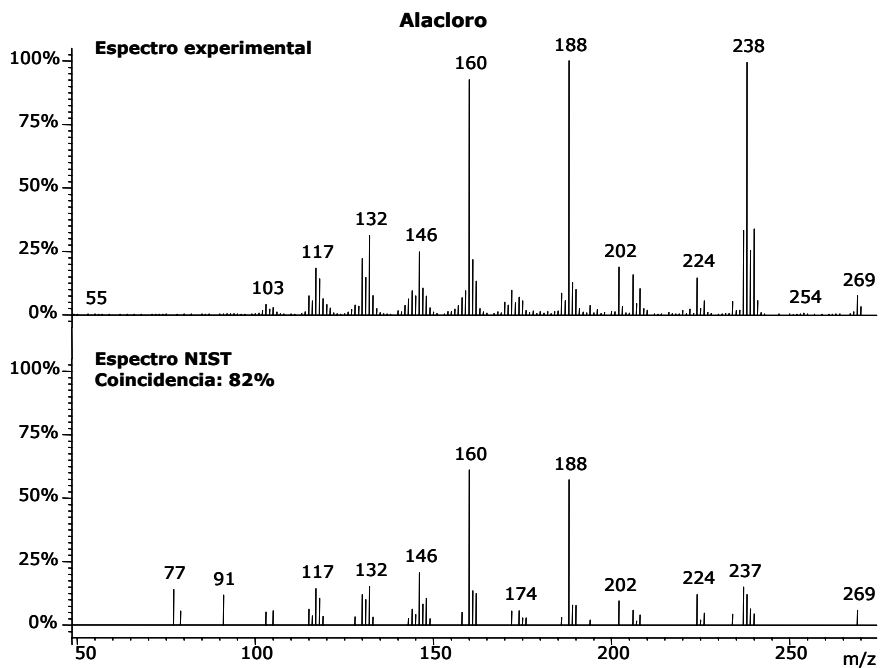
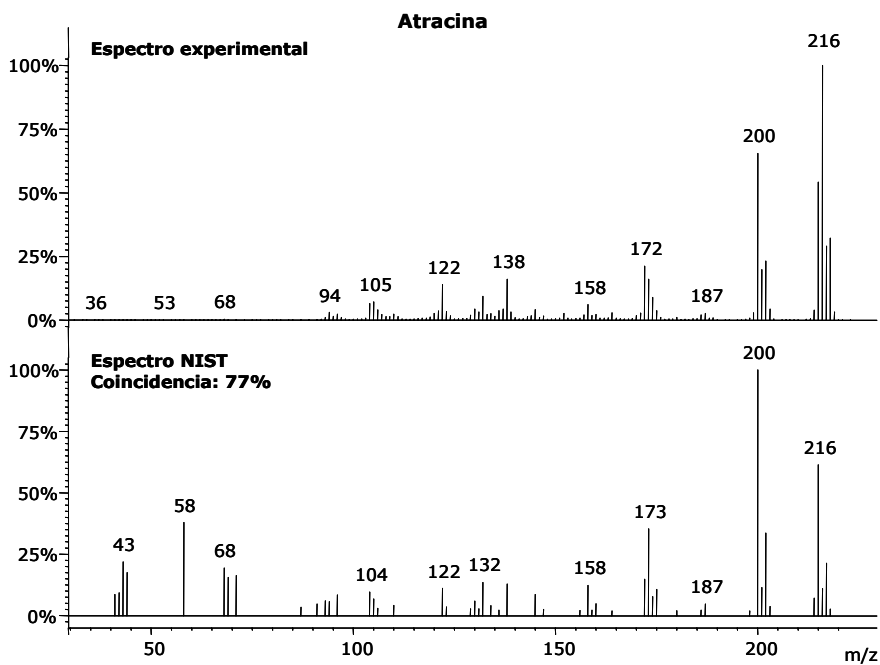
Se ha estudiado el **comportamiento fotoquímico mediante foto-SPME de cinco pesticidas** considerados contaminantes prioritarios. Los experimentos comparativos, realizados con cuatro tipos de fibras de SPME, mostraron que la **fotodegradación** se produce principalmente usando el **recubrimiento de PDMS**.

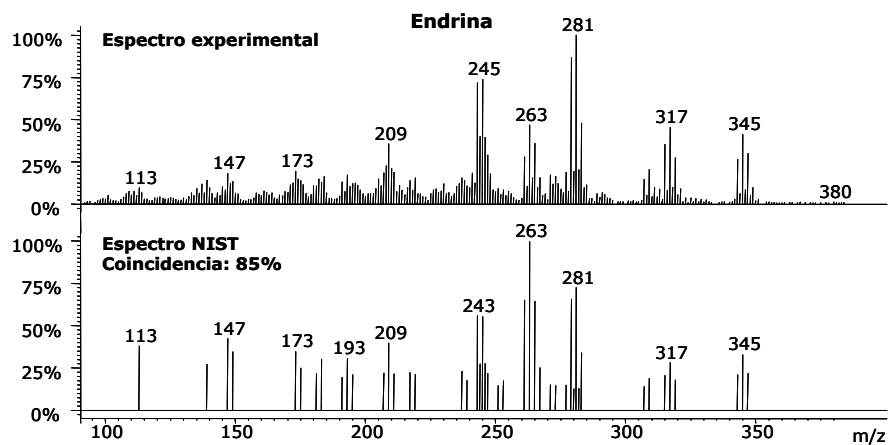
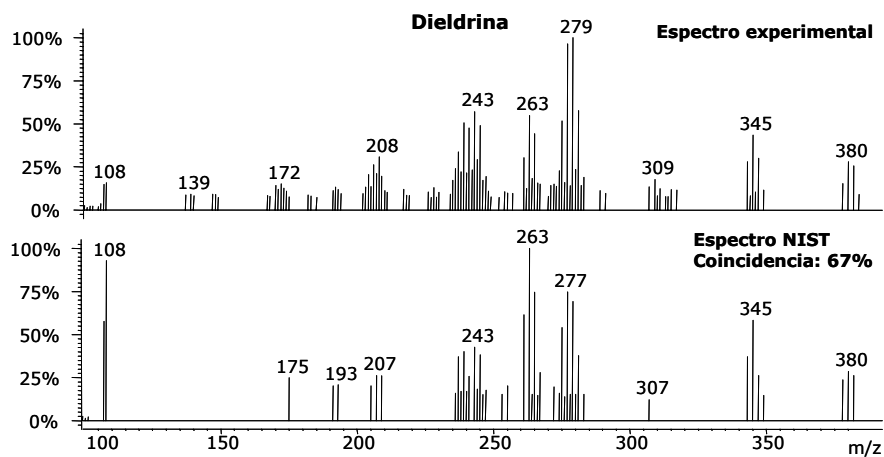
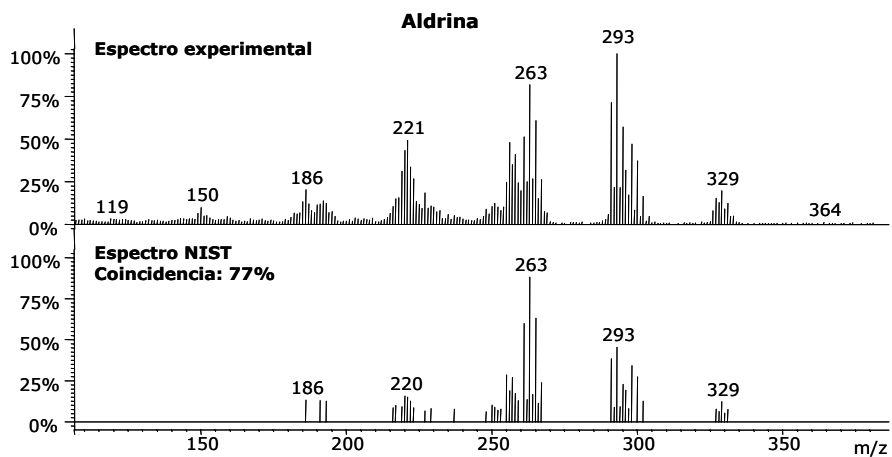
Se han trazado las **curvas cinéticas de fotodegradación** de los cinco pesticidas y todos se fotodegradan completamente después de 60 minutos de irradiación UV de la fibra. También se ha realizado la fotodegradación en agua, usando la SPME como técnica de extracción después de la irradiación. Los resultados obtenidos en ambos medios son muy similares.

El uso de la fibra de SPME como soporte para la fotodegradación de contaminantes orgánicos permite la **generación "in-situ" de los fotoproductos**, evitando así, posteriores manipulaciones de las muestras antes del análisis. En este trabajo, se han detectado e identificado sesenta y un fotoproductos mediante foto-SPME, mientras que en la fotodegradación acuosa sólo se han detectado treinta y siete de ellos. Los estudios individuales de cada pesticida han permitido determinar la procedencia de cada fotoproducto y, de este modo, postular los **mecanismos de fotodegradación** de los cinco compuestos incluidos en esta parte de la tesis.

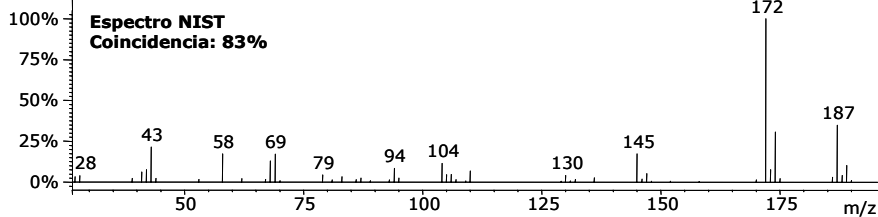
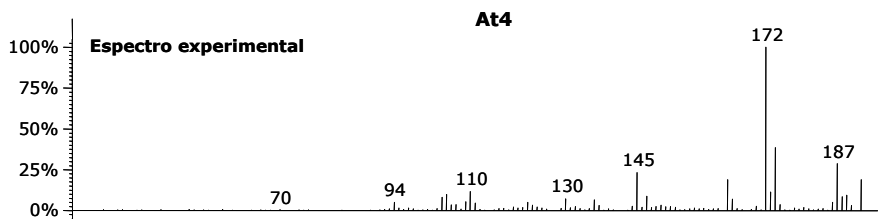
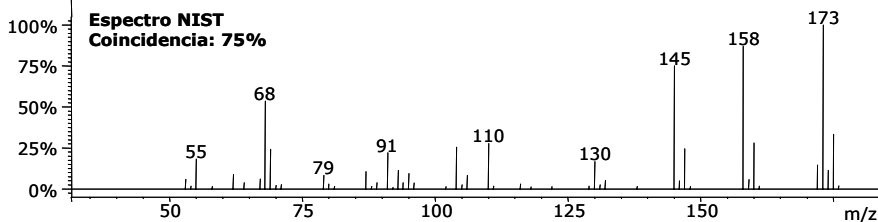
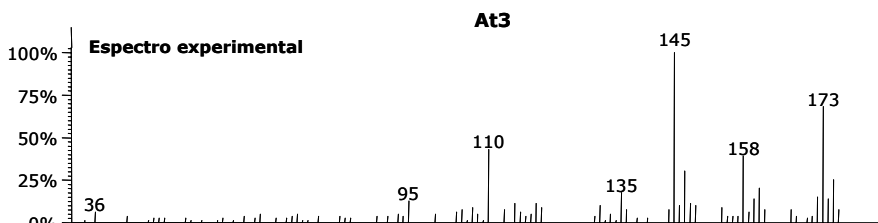
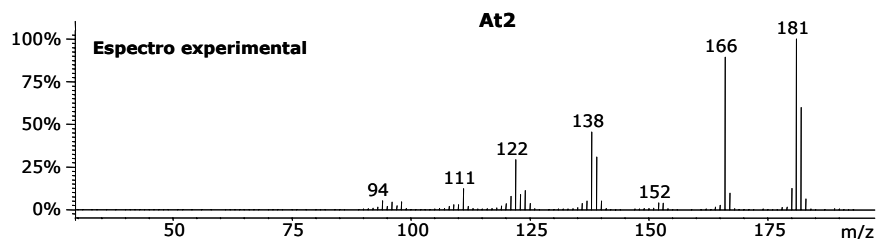
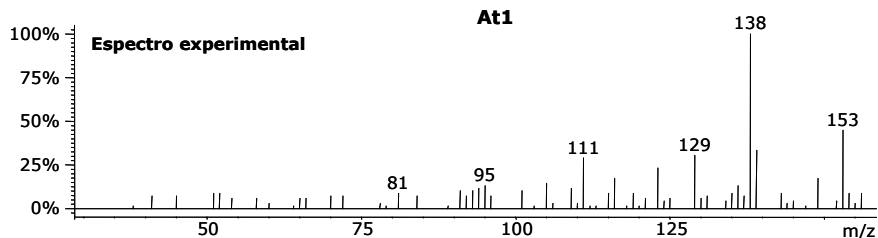
ESPECTROS DE MASAS.

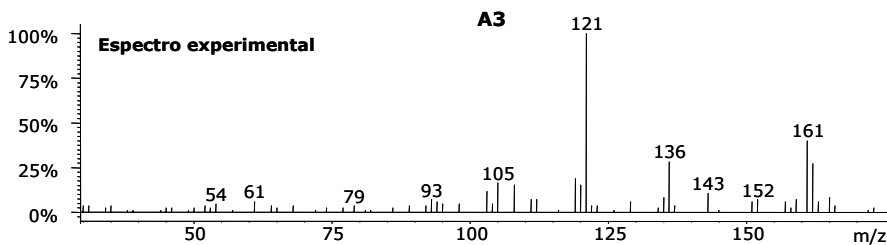
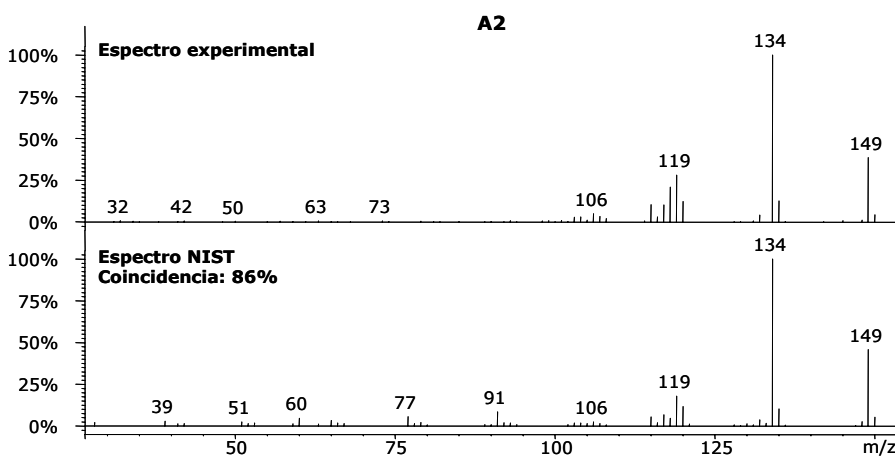
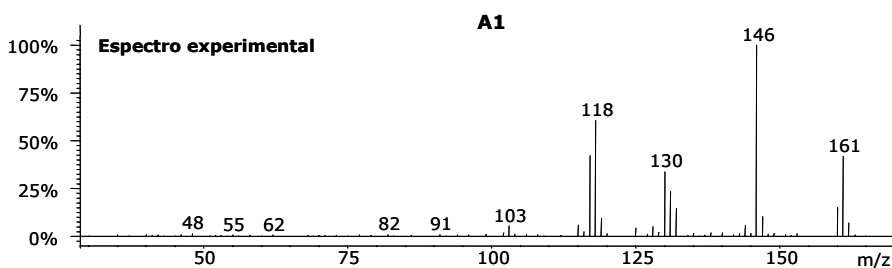
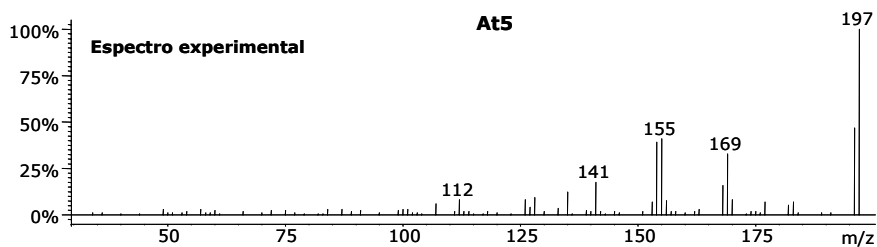
PESTICIDAS.

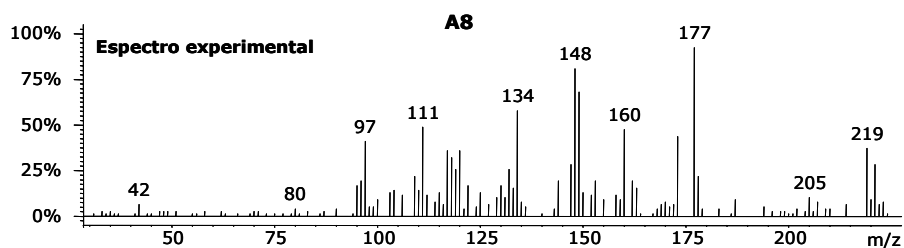
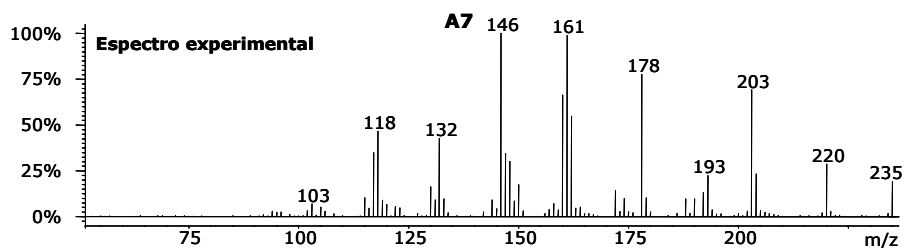
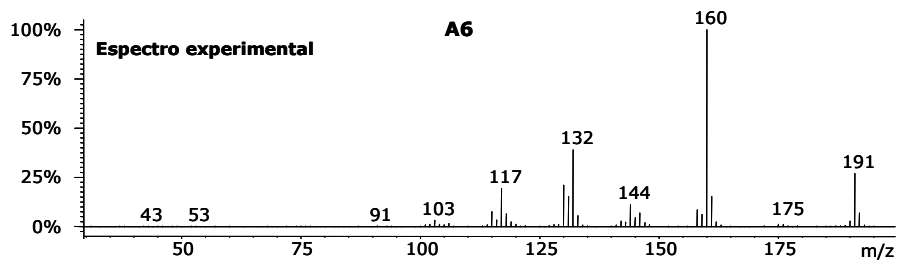
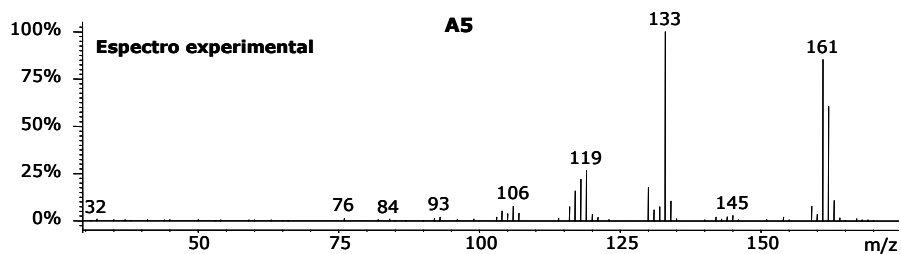
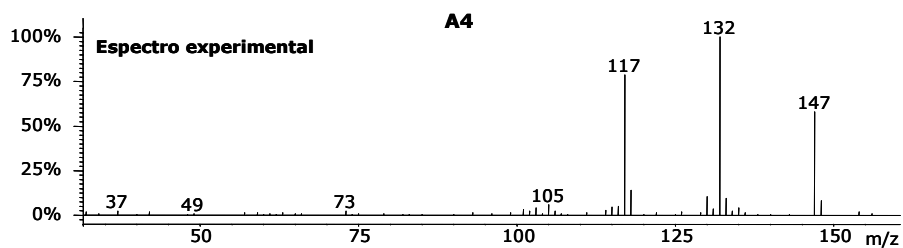


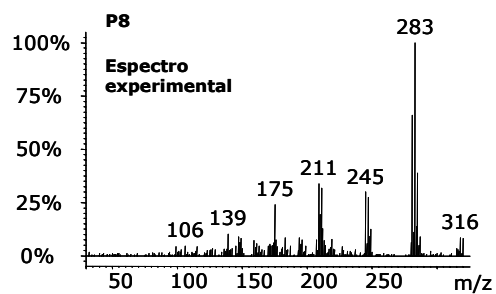
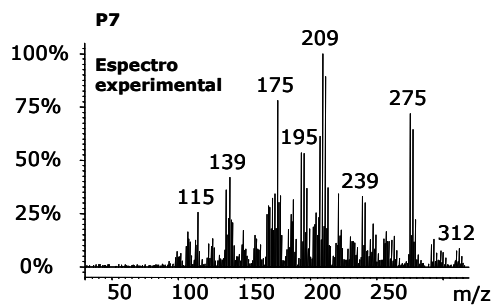
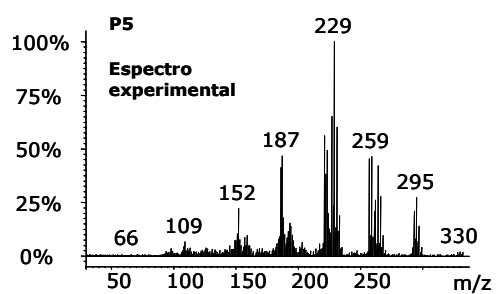
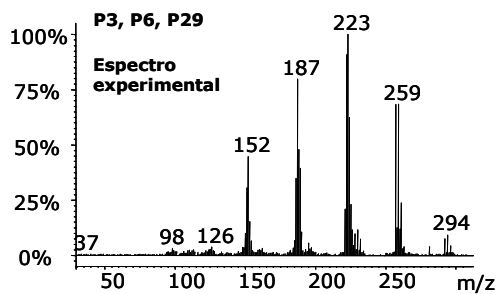
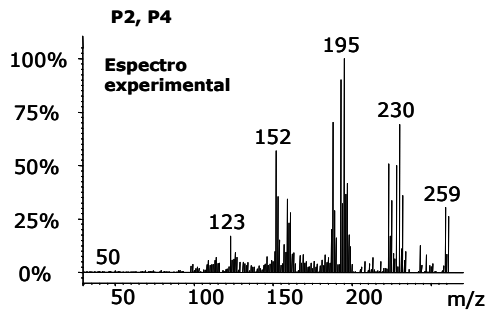
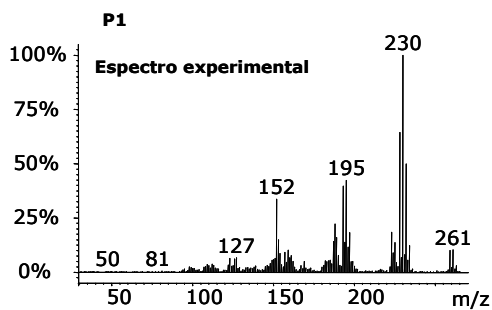
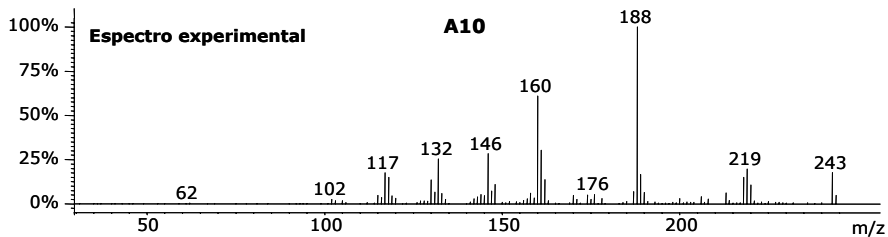
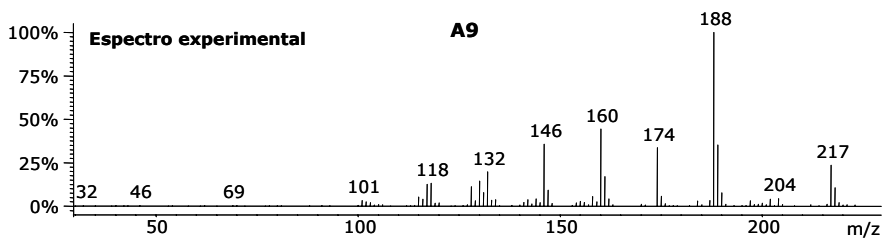


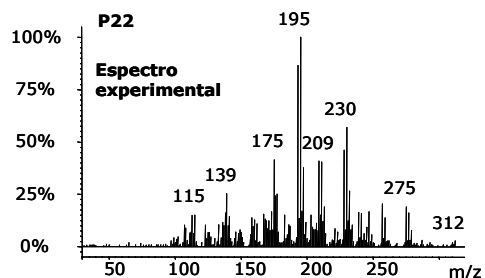
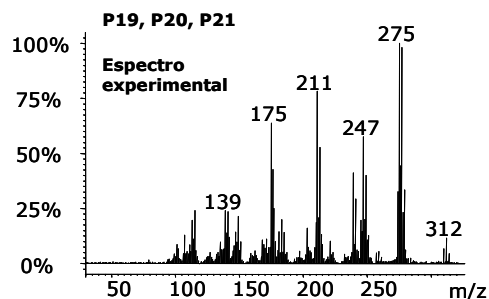
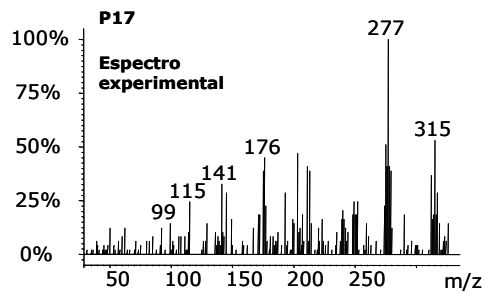
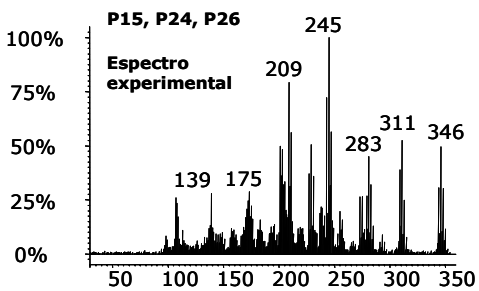
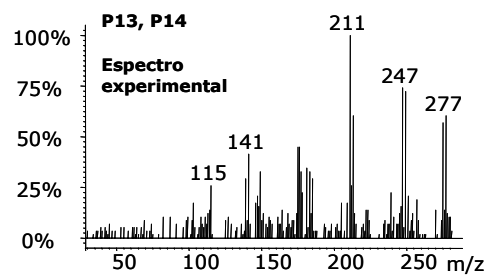
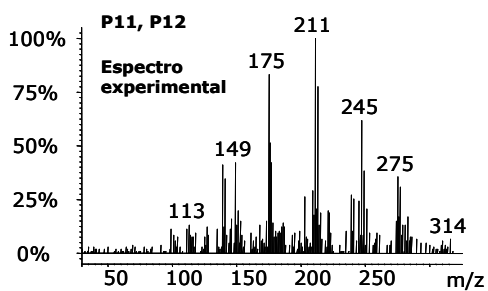
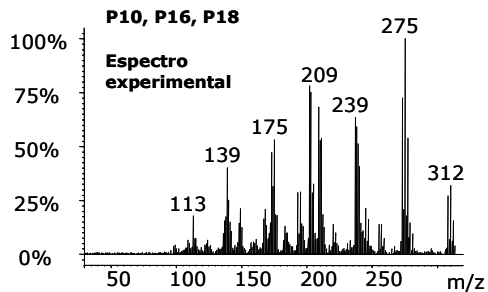
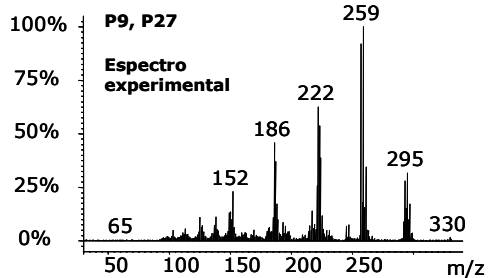
FOTOPRODUCTOS.

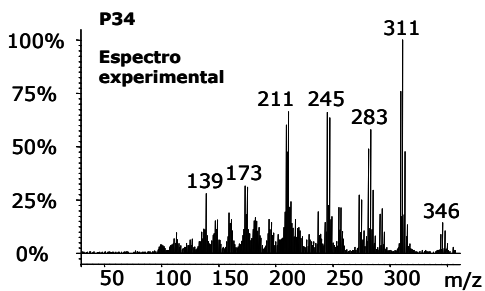
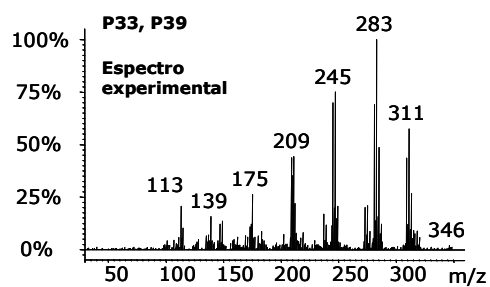
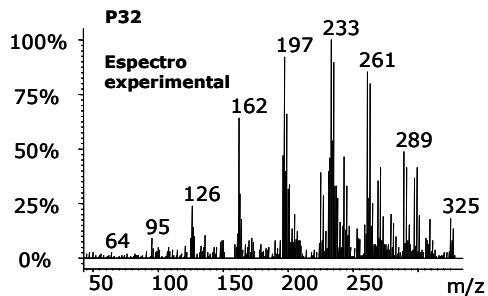
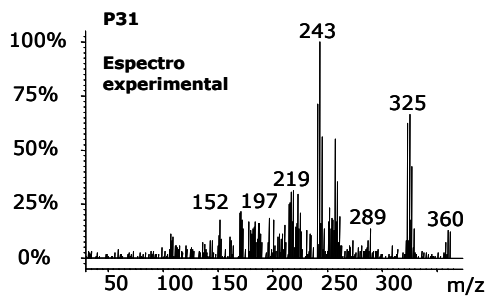
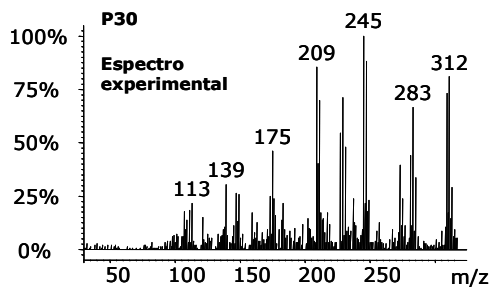
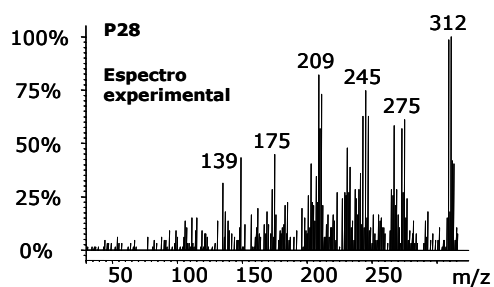
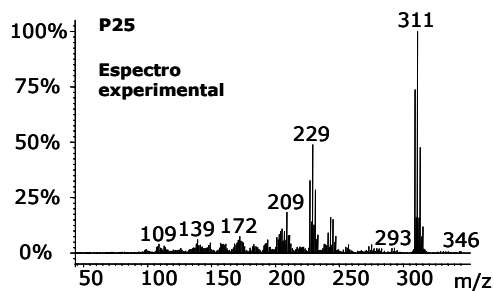
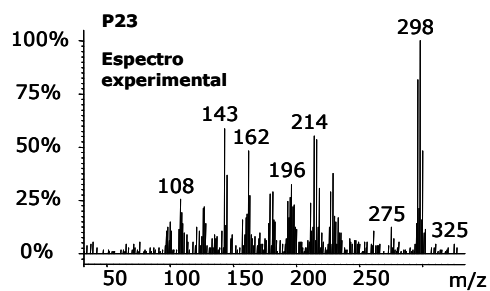


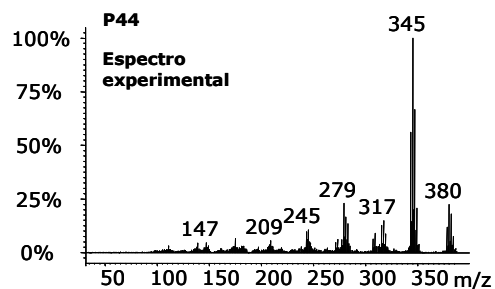
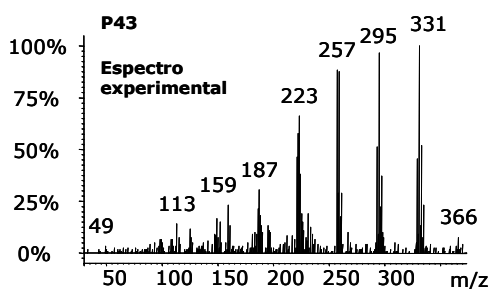
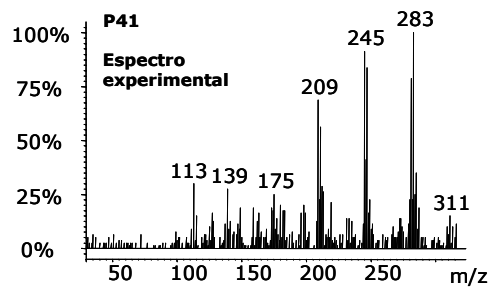
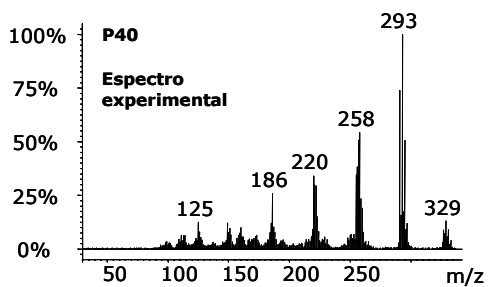
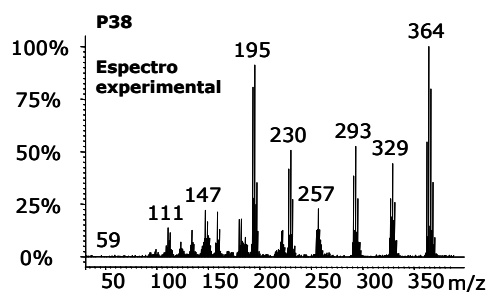
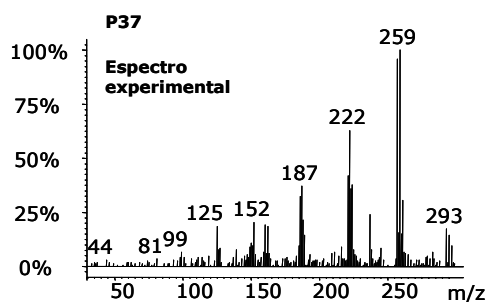
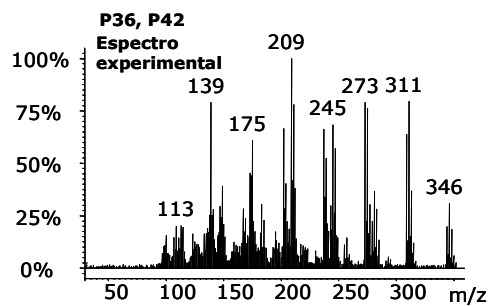
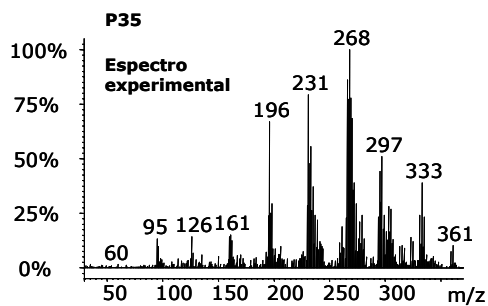


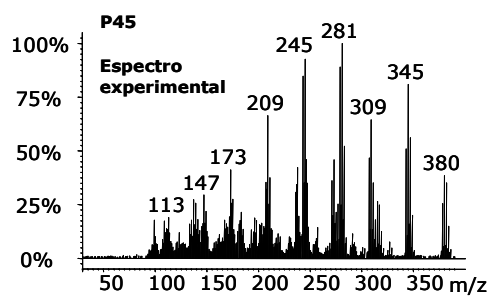












BIBLIOGRAFÍA.

- [1] R. A. Larson, M. B. Schlauch, K. A. Marley. Ferric ion promoted photodecomposition of triazines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39 (1991) 2057-2062.
- [2] A. Torrents, B. G. Anderson, S. Bilbouljian, W. E. Johnson, C. J. Hapeman. Atrazine photolysis: mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxyl radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology*, 31 (1997) 1476-1482.
- [3] I. Texier, J. Ouazzani, J. Delaire, C. Giannotti. Study of the mechanisms of the photodegradation of atrazine in the presence of two photocatalysts: TiO₂ and Na₂W₁₀O₃₂. *Tetrahedron*, 55 (1999) 3401-3412.
- [4] I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter, J. Delaire. Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate. *Catalysis Today*, 54 (1999) 297-307.
- [5] V. Héquet, C. González, P. Le Cloirec. Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach. *Water Research*, 35 (2001) 4253-4260.
- [6] J. K. Konstantinou, A. K. Zarkadis, T. A. Albanis. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions. *Journal of Environmental Quality*, 30 (2001) 121-130.
- [7] E. Evgenidou, K. Fytianos. Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (2002) 6423-6427.
- [8] K. Lányi, Z. Dinya. Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides. *Microchemical Journal*, 80 (2005) 79-87.
- [9] H. Krýsová, J. Jirkovský, J. Krýsa, G. Mailhot, M. Bolte. Comparative kinetic study of atrazine photodegradation in aqueous Fe(ClO₄)₃ solutions and TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (2003) 1-12.
- [10] K.-H. Chan, W. Chu. Model applications and intermediates quantification of atrazine degradation by UV-enhanced Fenton process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (2006) 1804-1813.
- [11] C. L. Bianchi, C. Pirola, V. Ragaini, E. Selli. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (2006) 131-138.
- [12] M. E. D. G. Azenha, H. D. Burrows, M. Canle L., R. Coimbra, M. I. Fernández, M. V. García, M. A. Peiteado, J. A. Santaballa. Kinetic and mechanistic aspects of the direct photodegradation of atrazine, atraton, ametryl and 2-hydroxyatrazine by 254 nm Light in aqueous solutions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 16 (2003) 498-503.

- [13] L. M. Canle, M. I. Fernández, J. A. Santaballa. Developments in the mechanism of photodegradation of triazine-based pesticides. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18 (2005) 148-155.
- [14] H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobico. Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180 (2006) 38-45.
- [15] C. J. Somich, P. C. Kearney, M. T. Muldoon, S. Elsasser. Enhanced soil degradation of alachlor by treatment with ultraviolet light and ozone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 36 (1988) 1322-1326.
- [16] W. F. Schmidt, C. J. Hapeman, R. M. Waters, W. E. Johnson. MNR and molecular mechanics of alachlor conformation and conformers: implications to the mechanism of environmental photodegradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43 (1995) 1724-1729.
- [17] A. C. Hogenboom, W. M. A. Niessen, U. A. Th. Brinkman. Characterization of photodegradation products of alachlor in water by on-line solid-phase extraction liquid chromatography combined with tandem mass spectrometry and orthogonal-acceleration time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 14 (2000) 1914-1924.
- [18] C. S. Ryu, M.-S. Kim, B.-W. Kim. Photodegradation of alachlor with the TiO₂ film immobilized on the glass tube in aqueous solution. *Chemosphere*, 53 (2003) 765-771.
- [19] C. C. Wong, W. Chu. The hydrogen peroxide-assisted photocatalytic degradation of alachlor in TiO₂ suspensions. *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 2310-2316.
- [20] W. Chu, C. C. Wong. Study of herbicide alachlor removal in a photocatalytic process through the examination of the reaction mechanism. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 5027-5031.
- [21] P. Lombardo, I. H. Pomerantz, I. J. Egly. Identification of photoaldrin chlorohydrin as a photoalteration product of dieldrin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 20 (1972) 1278-1279.
- [22] G. W. Ivie, J. E. Casida. Sensitized photodecomposition and photosensitizer activity of pesticide chemicals exposed to sunlight on silica gel chromoplates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19 (1971) 405-409.
- [23] G. W. Ivie, J. E. Casida. Photosensitizers for the accelerated degradation of chlorinated cyclodienes and other insecticide chemicals exposed to sunlight on bean leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19 (1971) 410-416.
- [24] W. M. Draper, D. G. Crosby. Solar photooxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32 (1984) 231-237.

3. FOTODEGRADACIÓN DE RETARDANTES DE LLAMA: **PBDEs.**

3.1. INTRODUCCIÓN.	197
3.2. PRUEBAS PREVIAS.	198
3.3. FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA DE LA MEZCLA TÉCNICA PentaBDE.	199
3.3.1. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN.	199
3.3.2. FOTOPRODUCTOS DE LA MEZCLA TÉCNICA PentaBDE.	204
3.3.3. CONCLUSIONES: MEZCLA TÉCNICA PentaBDE.	208
3.4. FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA DE LOS CINCO PBDEs: ESTUDIOS INDIVIDUALES CON RADIACIÓN UV.	208
3.4.1. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN DE LOS PBDEs.	208
3.4.2. FOTOPRODUCTOS.	211
3.4.3. RUTAS DE FOTODEGRADACIÓN.	216
3.4.3.1. Rutas de fotodebromación del BDE 47.	216
3.4.3.2. Rutas de fotodebromación del BDE 100.	218
3.4.3.3. Rutas de fotodebromación del BDE 99.	221
3.4.3.4. Rutas de fotodebromación del BDE 154.	223
3.4.3.5. Rutas de fotodebromación del BDE 153.	226
3.5. FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA DE LOS CINCO PBDEs: ESTUDIOS INDIVIDUALES CON RADIACIÓN SOLAR SIMULADA.	229
3.5.1. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN.	229
3.5.2. FOTOPRODUCTOS.	231
3.5.2.1. Fotoproductos de debromación.	231
3.5.2.2. Formación de PBDFs.	233
3.6. FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA CON LUZ SOLAR NATURAL DEL BDE 47.	234
3.7. CONCLUSIONES.	235
BIBLIOGRAFÍA.	236

3. FOTODEGRADACIÓN DE RETARDANTES DE LLAMA: PBDEs.

3.1. INTRODUCCIÓN.

Ya se ha comentado en la sección II apartado 5, la importancia de los PBDEs y su amplia distribución en el medio ambiente, así como la necesidad de conocer su destino en el mismo. Las **reacciones de fotodegradación son una de las principales rutas de degradación abiótica** para este tipo de contaminantes orgánicos medioambientales.

Los objetivos de este trabajo son ampliar el conocimiento acerca del comportamiento fotoquímico de estos contaminantes y, por extensión, acerca de una de las posibles rutas de eliminación de los mismos en el medioambiente, su fotodegradación y, por otro lado, confirmar la capacidad de la foto-SPME para llevar a cabo estudios del comportamiento fotoquímico de contaminantes orgánicos persistentes. Y comprobar que los resultados obtenidos empleando esta técnica representan lo que ocurre en el medioambiente.

El estudio de la fotodegradación de esta clase de retardantes de llama se ha llevado a cabo del siguiente modo: En primer lugar, se ha estudiado la **fotodegradación de una mezcla comercial** de 5 PBDEs, la Pentamix o pentaBDE. Esta mezcla contiene un tetraBDE (BDE 47), dos pentaBDEs (BDE 100 y BDE 99) y dos hexaBDEs (BDE 154 y BDE 153). Se ha estudiado la **influencia de la concentración inicial** de esta mezcla en las cinéticas de fotodegradación de sus componentes mediante foto-SPME y fotodegradación acuosa empleando las dos lámparas de radiación UV, esto es, 18 W. El siguiente paso ha sido investigar la **influencia de la potencia de la radiación** en las cinéticas de fotodegradación, tanto en fibra como en agua. Además en todos los casos se ha realizado un estudio exhaustivo de los fotoproductos que se generan en las diferentes condiciones empleadas. Todas estas pruebas se han llevado a cabo empleando como sistema de separación y detección un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

Debido al gran número de fotoproductos detectados y con el fin de establecer más detalladamente las rutas de fotodegradación de este tipo de compuestos, se han llevado a cabo también, **estudios individuales** mediante **foto-SPME** y **fotodegradación en agua** de los BDEs que componen la mezcla técnica comercial.

Para evaluar la **influencia de la longitud de onda** en la fotodegradación de los BDEs individuales y con el fin de establecer si las condiciones de fotodegradación empleadas en el laboratorio reproducen el comportamiento fotoquímico de este tipo de compuestos en el medio ambiente, se han llevado a cabo estudios mediante **foto-SPME** y **fotodegradación en agua** empleando como fuente de irradiación un **simulador de radiación solar** (sección III, apartado 4.1).

Por último, se ha empleado la **luz solar natural** como fuente de radiación para estudiar el comportamiento fotoquímico de los PBDEs, en concreto el BDE 47, en fibra y en agua, con el objetivo de confirmar que este comportamiento es similar al obtenido en los estudios en el laboratorio.

3.2. PRUEBAS PREVIAS.

Basándonos en los resultados anteriores obtenidos para pesticidas, se ha seleccionado la **fibra de PDMS** para confirmar la posibilidad de realizar estudios fotoquímicos mediante foto-SPME de los PBDEs. Además, este recubrimiento polimérico es el más eficiente para la SPME de estos compuestos [1].

Las pruebas de control, **test térmico y test de oscuridad** (Sección III, 4.3), se han llevado a cabo con una disolución acuosa que contiene 0.2 ng/mL de la mezcla técnica pentaBDE. Las condiciones de extracción se muestran también en la sección III, apartado 3.2.

Como puede verse en la tabla IV.3.1, donde se muestran los resultados de las pruebas previas para BDE 47, BDE 100 y BDE 99, **no existen pérdidas de los analitos mediante volatilización y/o degradación térmica**. El único proceso mediante el cual se produce la disminución de la señal analítica para los PBDEs es la **degradación fotoquímica**, puesto que esta reducción sólo se observa cuando la fibra con los analitos absorbidos es expuesta a la radiación UV durante 30 minutos. Además la fotodegradación se confirma por la aparición, tras la irradiación, de nuevos picos cromatográficos que se corresponden con los fotoproductos de los compuestos originales.

Tabla IV.3.1. Tests térmico y de oscuridad (Porcentaje de compuesto que permanece en la fibra).

Compuesto	30 minutos de irradiación UV	Test de oscuridad	Test térmico
BDE 47	7	102	108
BDE 100	0	102	100
BDE 99	6	107	110

3.3. FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA DE LA MEZCLA TÉCNICA PentaBDE.

3.3.1. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN.

Las cinéticas de fotodegradación de la mezcla técnica pentaBDE se han estudiado mediante **foto-SPME** a dos niveles de concentración **0.2** y **5 ng/mL** empleando como fuente de radiación las dos lámparas de mercurio de baja presión, esto es, **18 W** de potencia. Las condiciones de extracción empleadas han sido las mismas que en los ensayos previos. Después de cada extracción la fibra se introduce en el fotorreactor y se expone a la radiación UV el tiempo correspondiente. Es necesario siempre realizar una prueba control, esto es, introducir la fibra inmediatamente después de realizar la SPME en el inyector del sistema cromatográfico. Las pruebas se han realizado por duplicado y en días diferentes.

La variación de la cantidad de PBDE que permanece en la fibra después de cada tiempo de exposición UV de la misma, se ha cuantificado en porcentaje de área respecto al área inicial de compuesto y se muestra en las figuras IV.3.1 y IV.3.2 para los niveles de 0.2 y 5 ng/mL, respectivamente. Debido a la baja proporción de los hexaBDEs presentes en la mezcla (BDE 154 y BDE 153) no ha sido posible cuantificarlos en el nivel bajo, por esto, en la figura IV.3.1 sólo se muestran los resultados para el tetraBDE (BDE 47) y los dos pentaBDEs (BDE 100 y BDE 99).

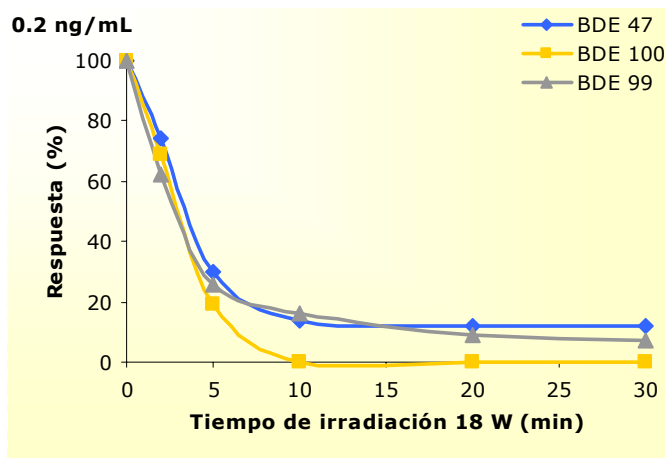


Figura IV.3.1. Estudio de la cinética de fotodegradación de la Pentamix mediante foto-SPME, 0.2 ng/L (18 W).

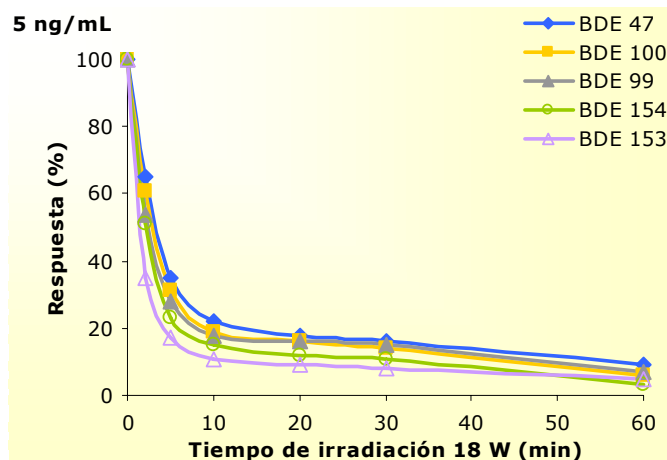


Figura IV.3.2. Estudio de la cinética de fotodegradación de la Pentamix mediante foto-SPME, 5 ng/L (18 W).

Estos compuestos siguen unas cinéticas de fotodegradación rápidas y bastante similares entre ellas. Por la figura IV.3.2 podría pensarse que la velocidad de fotodegradación depende del número de átomos de bromo, tal y como afirman Peterman y colab. [2], Eriksson y colab. [3] y Palm y colab. [4], puesto que los hexaBDEs siguen una cinética ligeramente más rápida que los pentaBDEs y estos a su vez más rápida que el tetraBDE, pero estas diferencias son muy pequeñas como para confirmar este hecho.

Para todas estas cinéticas se han calculado los **tiempos de vida media** a partir del valor de la pendiente de la recta obtenida al representar el logaritmo neperiano de la respuesta frente al tiempo de exposición UV de la fibra. Los valores de las pendientes, de los tiempos de vida media y el coeficiente de regresión de cada recta se muestran en la tabla IV.3.2. En esta tabla también se incluyen los valores de los órdenes de reacción calculados por el "método de comparación de tiempos de vida media".

Tabla IV.3.2. Pendientes (constantes cinéticas) y coeficientes de regresión de la recta $\ln(\text{resp, \%})$ frente al tiempo; tiempos de vida media calculados a partir de esa recta (foto-SPME, 18 W) y órdenes de reacción calculados por el "método de comparación de tiempos de vida media".

Compuesto	k (min^{-1})		r		$t_{1/2}$ (min)		n
	0.2 ng/L	5 ng/L	0.2 ng/L	5 ng/L	0.2 ng/L	5 ng/L	
BDE 47	0.246	0.210	0.986	0.999	2.82	3.31	0.95
BDE 100	0.340	0.234	0.981	0.999	2.74	2.97	0.97
BDE 99	0.271	0.252	0.997	0.995	2.56	2.75	0.98
BDE 154	-	0.292	-	0.998	-	2.38	-
BDE 153	-	0.345	-	0.978	-	2.01	-

Las **cinéticas de fotodegradación son de primer orden** ya que los tiempos de vida media no dependen de la concentración inicial de compuesto en estas condiciones. Esto se confirma cuando al representar el logaritmo neperiano de la respuesta frente al tiempo de irradiación se obtiene una recta (valores de los coeficientes de regresión entre 0.981 y 0.999). Además, mediante el "método de comparación de tiempos de vida media" se ha calculado el orden de reacción del BDE 47, del BDE 100 y del BDE 99 (los resultados se muestran en la tabla IV.3.2) y, como puede verse, son prácticamente uno.

La superposición de los cromatogramas, desglosados por iones, de los componentes principales de la mezcla técnica pentaBDE, obtenidos a diferentes tiempos de irradiación UV (18 W) de la fibra de PDMS, se muestran en la figura IV.3.3. Puede verse como las respuestas cromatográficas de los compuestos disminuyen a medida que aumenta el tiempo de irradiación de la fibra.

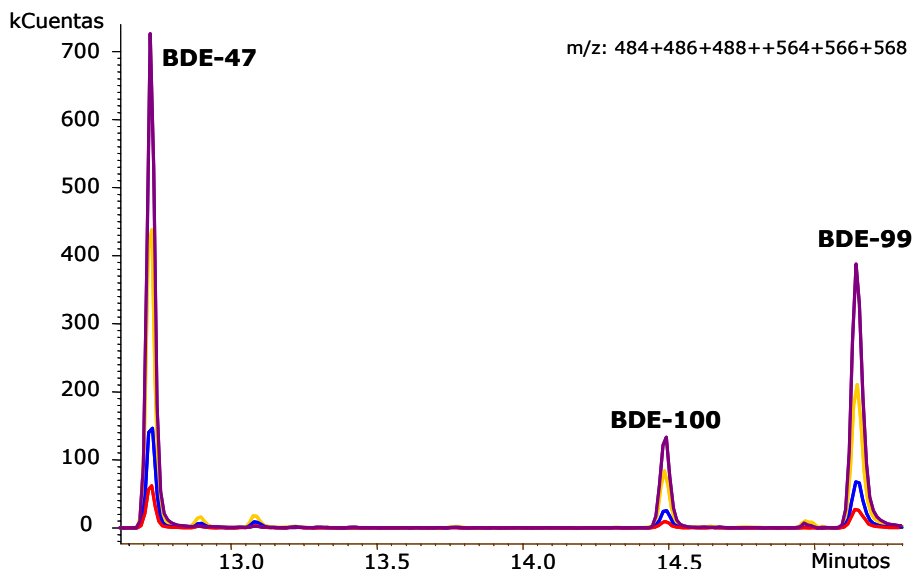


Figura IV.3.3. Superposición de cromatogramas correspondientes a los tres componentes principales de la mezcla comercial PentaBDE obtenidos sin exponer la fibra a la radiación (línea violeta) y exponiéndola 2 min (línea amarilla), 10 min (línea azul) y 60 min (línea roja), 18 W.

La **influencia de la concentración inicial** sobre la velocidad de fotodegradación de los PBDEs presentes en la mezcla comercial pentaBDE también ha sido estudiada mediante **fotodegradación acuosa**, en la que la irradiación UV es previa al proceso de extracción. Evidentemente, como en el procedimiento de foto-SPME, es necesario realizar siempre un control sin irradiar la disolución. Las pruebas se han realizado por duplicado.

En este caso, la cinética de fotodegradación es tan rápida que cuando la disolución acuosa se expone a la radiación UV (18 W) durante 5 minutos, sólo queda en la misma un 1% de la cantidad de compuesto inicial. Por este motivo, el resto de pruebas se han realizado empleando sólo una de las lámparas (8 W).

Al reducir la potencia de irradiación, la velocidad de fotodegradación se reduce también, como ya se había visto en el caso del DDT. Esto permite, por tanto, llevar a cabo un estudio más completo de las cinéticas y de los fotoproductos generados. El siguiente paso, será estudiar la **cinética de fotodegradación de los componentes de la Pentamix mediante foto-SPME y fotodegradación acuosa**, pero empleando una potencia de irradiación de **8 W**.

De nuevo, se trata de comprobar si el comportamiento frente a la radiación UV de esta clase de retardantes de llama cuando están absorbidos en una fibra de PDMS, es representativo de lo que sucede cuando está disuelto en agua; determinar sus cinéticas de fotodegradación e identificar los fotoproductos generados, así como las rutas que dan lugar a los mismos. Los resultados obtenidos mediante ambos procedimientos (foto-SPME y fotodegradación acuosa) se muestran en las figuras IV.3.4 y IV.3.5. Como puede verse en estas figuras, las cinéticas de fotodegradación obtenidas mediante foto-SPME son más lentas que las obtenidas cuando se irradia la disolución. Con tan sólo 20 minutos de exposición a la radiación UV de la disolución acuosa, la cantidad de los componentes de la mezcla técnica es menor, en todos los casos, de un 8% de la cantidad inicial. Mientras que esta reducción no se observa en las pruebas de foto-SPME aunque el tiempo de irradiación sea de 120 minutos.

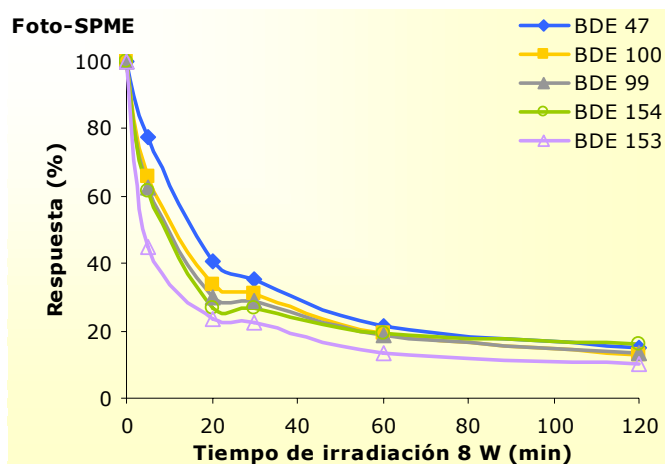


Figura IV.3.4. Cinéticas de fotodegradación de los componentes de la mezcla técnica Pentamix mediante foto-SPME, 5 ng/mL, 8 W.

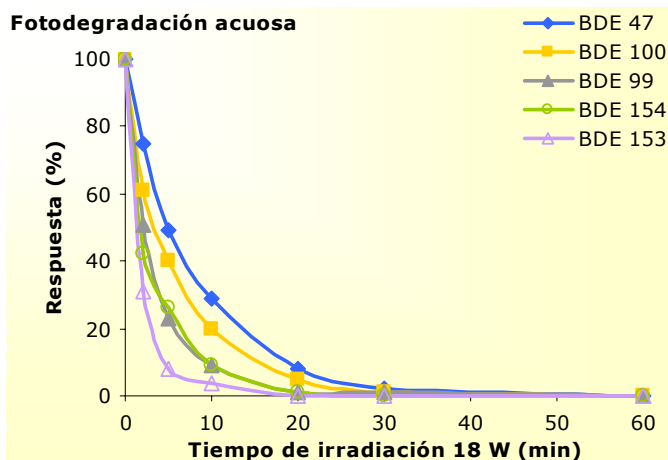


Figura IV.3.5. Cinéticas de fotodegradación de los componentes de la mezcla técnica Pentamix mediante fotodegradación acuosa, 5 ng/mL, 8 W.

Del mismo modo que en los ensayos anteriores (foto-SPME, 18 W), se han calculado los parámetros cinéticos en estas condiciones y se muestran en la tabla IV.3.3.

Tabla IV.3.3. Datos cinéticos de los componentes de la Pentamix obtenidos mediante foto-SPME y fotodegradación acuosa, 5 ng/mL, 8 W.

Compuesto	Foto-SPME			Fotodegradación acuosa		
	k (min ⁻¹)	r	$t_{1/2}$ (min)	k (min ⁻¹)	r	$t_{1/2}$ (min)
BDE 47	0.0443	0.999	15.6	0.143	0.997	4.9
BDE 100	0.0523	0.989	13.3	0.180	0.987	3.8
BDE 99	0.0577	0.988	12.1	0.292	0.998	2.4
BDE 154	0.0633	0.992	11.0	0.434	0.961	1.6
BDE 153	0.159	0.996	4.4	0.501	0.997	1.4

Observando los tiempos de vida media puede comprobarse que los PBDEs estudiados, en estas condiciones, tienen un **tiempo de vida media más corto cuanto mayor es el número de átomos de bromo de la molécula**, tanto si se fotodegradan en el soporte polimérico de PDMS como en el seno de la disolución acuosa. Aunque las diferencias entre algunos de ellos son pequeñas y tampoco confirma esa relación inversa el hecho de que para los dos hexaBDEs las vidas medias son bastante diferentes, mientras que para los dos pentaBDEs son prácticamente iguales. Estas discrepancias parecen indicar que existen más factores que determinan las cinéticas de fotodegradación de estos compuestos aparte del número de átomos de bromo.

3.3.2. FOTOPRODUCTOS DE LA MEZCLA TÉCNICA PentaBDE.

En el estudio del comportamiento fotoquímico de los PBDEs que componen la mezcla técnica Pentamix, se han detectado e identificado veintidós fotoproductos, tanto en las pruebas con 8 W como con 18 W. Veintiuno de estos fotoproductos se generan por la eliminación sucesiva de átomos de bromo de la molécula original, debromación reductiva. La identificación se ha llevado a cabo sobre la base de sus espectros de masas y con ayuda de la librería de espectros de masas NIST.

La tabla IV.3.4 muestra el listado de los fotoproductos identificados en estas pruebas. En ella se detallan los tiempos de retención cromatográficos y los iones de cuantificación (subrayados) y de identificación. Además las tres últimas columnas indican las pruebas en las que se han detectado. Como puede verse, mediante foto-SPME se detecta un fotoproducto más que mediante fotodegradación en agua, el BDE con un solo átomo de bromo (monoBDE), que se muestra sombreado en la tabla.

Se ha detectado un **monoBDE**, que presenta un pico base que se corresponde con el ion molecular a m/z 248, y a esta m/z se observa el grupo de iones típico correspondiente a un compuesto bromado.

También han sido detectados e identificados cuatro isómeros con dos átomos de bromo, **diBDEs**, que presentan el mismo espectro de masas. El grupo de iones de mayor abundancia a m/z 328 y la siguiente masa en orden de abundancia es m/z 168 que se corresponde con la pérdida de los dos átomos de bromo en la molécula $[M-Br_2]^+$ de diBDE. Además, todos los isómeros estructurales de posición de los BDEs que tienen dos átomos de bromo aparecen en un intervalo de tiempos de retención característico, desde los 9 minutos hasta los 10 minutos en las condiciones cromatográficas del método empleado (sección III, 5.2.2).

Lo mismo sucede con los **triBDEs** detectados, en concreto siete isómeros, que aparecen en el intervalo de tiempos de retención de 10.2 a 11.5 minutos. Y todos poseen idénticos espectros de masas, en los que se observan dos grupos de iones característicos, el de mayor abundancia es el correspondiente a m/z 404 que es el ion molecular y el otro se corresponde con la pérdida de dos átomos de bromo $[M-Br_2]^+$ con m/z 246.

Se han detectado 8 isómeros de PBDEs tetrabromados (**tetraBDEs**). En este caso, el intervalo de tiempos de retención es de 11.5 a 13.5 minutos. Sus espectros de masas también muestran dos grupos de iones característicos, uno de ellos, el de mayor abundancia relativa, de

nuevo se corresponde con el ion molecular, m/z 484 y el otro a m/z 324 con la pérdida de dos átomos de bromo $[M-Br_2]^+$.

Por último, se ha detectado un PBDE con cinco átomos de bromo (**pentaBDE**) con un tiempo de retención de 14.34 minutos y cuyo espectro de masas presenta las mismas características que los de los otros BDEs detectados. El pico base es el ion molecular m/z 564 y el siguiente grupo en abundancia, m/z 406, indica la pérdida de dos átomos de bromo $[M-Br_2]^+$.

Tabla IV.3.4. Fotoproductos detectados (mezcla PentaBDE, 5ng/mL, radiación UV).

Fotoproducto	Tiempo de retención (min)	Iones de identificación	Foto-SPME 18 W	Foto-SPME 8 W	Fotodegradación acuosa 8 W
MonoBDE	8.14	<u>248,250,141</u>	+	+	
DiBDE1	9.12	<u>168,328,326,330</u>	+	+	+
DiBDE2	9.27		+	+	+
DiBDE3	9.36		+	+	+
DiBDE4	9.48		+	+	+
DiBDF	10.36		<u>324,326,328,217,219</u>	+	+
TriBDE1	10.38	<u>406,408,410,246,248</u>	+	+	+
TriBDE2	10.49		+	+	+
TriBDE3	10.60		+	+	+
TriBDE4	10.68		+	+	+
TriBDE5	10.86		+	+	+
TriBDE6	11.22		+	+	+
TriBDE7	11.44		+	+	+
TetraBDE1	11.90		+	+	+
TetraBDE2	12.05	<u>484,486,488</u> <u>324,326,328</u>	+	+	+
TetraBDE3	12.22		+	+	+
TetraBDE4	12.27		+	+	+
TetraBDE5	12.37		+	+	+
TetraBDE6	12.43		+	+	+
TetraBDE7	12.90		+	+	+
TetraBDE8	13.08		+	+	+
PentaBDE	14.34		<u>564,566,568,404,406</u>	+	+

Aparte de todos los compuestos obtenidos cuando los BDEs de la Pentamix se fotodegradan a través de un proceso de **debromación reductiva sucesiva**, se ha detectado un fotoproducto con un tiempo de retención de 10.36 minutos y cuyo espectro de masas muestra

como pico base un grupo de iones característico a m/z 324, correspondiente con el ion molecular y otro clúster con una abundancia relativa alta, con m/z 217 y que ha sido identificado como un **dibromodibenzofurano**. La formación de este compuesto es de especial interés pues presenta la estructura propia de dioxinas y furanos, que tienen una elevada toxicidad.

La figura IV.3.6 muestra el **comportamiento cinético de los BDEs** obtenidos como **fotoproductos** mediante **foto-SPME (18 W)** y **fotodegradación acuosa (8 W)** de la mezcla Pentamix. El hecho de comparar estos dos grupos de resultados obtenidos a potencias distintas se debe a que las cinéticas de fotodegradación acuosa a 8 W se parecen más a las de foto-SPME con 18 W. Como ya se ha mencionado, la fotodegradación acuosa resulta ser más rápida que la foto-SPME para una misma potencia, aunque, de todos modos las cinéticas obtenidas mediante foto-SPME son también rápidas. En estas figuras se representan los distintos grupos homólogos (fotoproductos con el mismo número de átomos de bromo) y no todos los isómeros por separado. Para ello se suman todas las alturas de pico correspondientes a todos los fotoproductos con el mismo grado de bromación para cada tiempo de irradiación, se dividen por la altura máxima obtenida y se expresan como porcentaje.

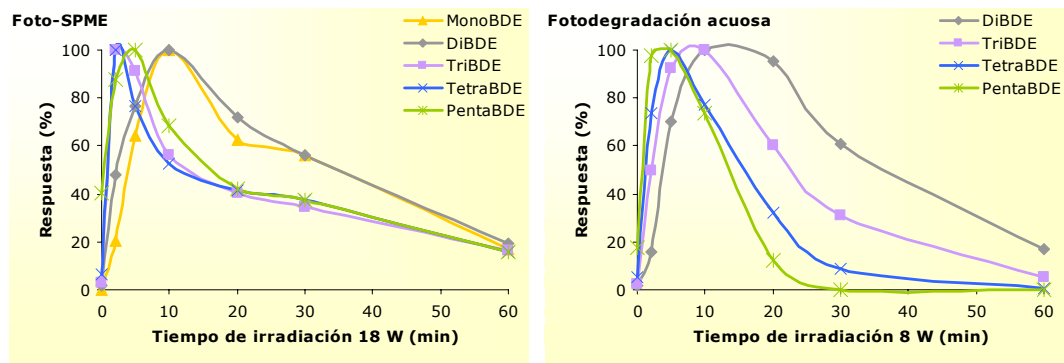


Figura IV.3.6. Cinéticas de los BDEs obtenidos como fotoproductos de la mezcla técnica comercial pentaBDE mediante foto-SPME (18 W) y fotodegradación acuosa (8 W).

Los fotoproductos que se forman cuando el tiempo de irradiación es pequeño son el pentaBDE, los tetraBDEs y los triBDEs. En dos y cinco minutos de irradiación, estos fotoproductos alcanzan su máxima concentración. Estos compuestos se forman cuando los hexaBDEs, los pentaBDEs y el tetraBDE inicialmente presentes en la mezcla pierden, respectivamente, un átomo de bromo. En cambio la generación de los diBDEs y los monoBDEs requiere la sustitución por hidrógeno sucesiva de, como mínimo, dos átomos de bromo (si el compuesto del que procede es el BDE 47); de ahí que sus cinéticas sean más lentas y que para que estos alcancen su máxima concentración se requiera de un mayor tiempo de irradiación, tanto de la fibra como de la disolución.

En la figura IV.3.7 se representan los resultados de las cinéticas obtenidas mediante **foto-SPME con 8 W**. Las cinéticas de estos fotoproductos son más lentas que cuando se emplean 18 W y, de ahí, que se haya prolongado el tiempo de irradiación hasta los 120 minutos. La concentración máxima de los fotoproductos que se forman en primer lugar se obtiene después de un tiempo de irradiación de la fibra de 10 minutos, mientras que con 18 W (figura IV.3.6) este tiempo era de 2 minutos.

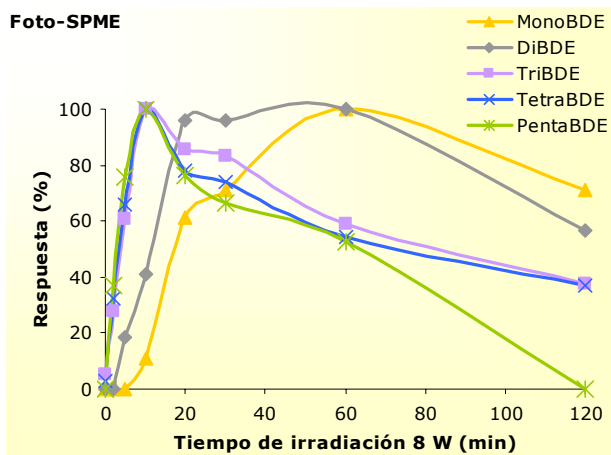


Figura IV.3.7. Cinéticas de los BDEs obtenidos como fotoproductos de la mezcla técnica comercial pentaBDE mediante foto-SPME (8 W).

Por último, en la figura IV.3.8 se representan los resultados de la cinética de fotoformación-fotodegradación del dibromodibenzofurano (DiBDF) obtenido como fotoproducto en los tres ensayos.

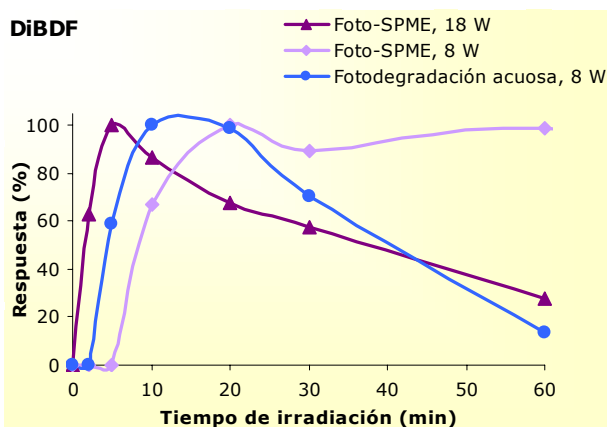


Figura IV.3.8. Cinéticas del dibromodibenzofurano obtenidas mediante foto-SPME (8 y 18 W) y fotodegradación acuosa (8 W) de la mezcla comercial PentaBDE.

3.3.3. CONCLUSIONES: MEZCLA TÉCNICA pentaBDE.

Las conclusiones y el resumen del trabajo realizado hasta este punto, respecto al estudio de la fotodegradación de los retardantes de llama presentes en la mezcla comercial pentaBDE se detallan a continuación:

- ✓ Los **BDEs** presentes en dicha mezcla se **fotodegradan** al irradiarlos con luz **UV**, independientemente del medio en el que se encuentren cuando se produce la exposición UV (fibra de SPME o agua).
- ✓ La **velocidad de fotodegradación depende de la potencia de la radiación UV** empleada, siendo más rápida cuando se emplea una potencia mayor, en todos los casos se han obtenido **cinéticas de fotodegradación de primer orden**.
- ✓ La **foto-SPME reproduce bastante bien el comportamiento fotoquímico de estos compuestos en agua** y, además **permite la detección de un fotoproducto más**.
- ✓ El **principal mecanismo de fotodegradación** es la **debromación reductiva sucesiva**, aunque también **se ha identificado un dibromodibenzofurano** como fotoproducto.

Pero, estos estudios con la mezcla, no nos permiten conocer el comportamiento fotoquímico individual de estos compuestos ni establecer rutas de fotodegradación. Por este motivo se llevarán a cabo estudios individuales mediante foto-SPME y fotodegradación acuosa de los BDEs que componen la mezcla comercial pentaBDE.

3.4. FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA DE LOS CINCO PBDEs: ESTUDIOS INDIVIDUALES CON RADIACIÓN UV.

3.4.1. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN DE LOS PBDEs.

Se ha estudiado la **fotodegradación en fibra** de los BDEs componentes de la mezcla pentaBDE **individualmente**. Para ello se ha empleado **foto-SPME** con **8 y 18 W** de potencia de **radiación UV**. En este caso las concentraciones de trabajo han sido de **2 ng/mL**. Posteriormente se ha llevado a cabo el estudio de la **fotodegradación en agua** de cada uno de estos PBDEs

para comparar los resultados obtenidos con los obtenidos mediante foto-SPME. Para obtener una mejor separación de los fotoproductos generados se ha ralentizado la rampa de temperaturas del horno cromatográfico de 30 °C/min a 15 °C/min (sección III, apartado 5.2.2).

La tabla IV.3.5 muestra la influencia del tiempo de irradiación de la fibra sobre la cantidad de PBDE que permanece en ella después de cada tiempo de irradiación UV (18 W), expresada como porcentaje respecto a la cantidad obtenida en el control.

Tabla IV.3.5. Porcentaje de compuesto que permanece en la fibra después de la irradiación UV (estudios individuales, 18 W).

Tiempo de irradiación (min)	Porcentaje de compuesto no fotodegradado (%)				
	BDE 47	BDE 100	BDE 99	BDE 154	BDE 153
0	100	100	100	100	100
2	31	29	30	23	28
5	5	8	10	9	14
10	1	<1	<1	<1	5

Como puede verse en la tabla, se produce una fotodegradación prácticamente completa de todos los PBDEs estudiados al exponer la fibra a la radiación UV con **18 W** de potencia durante 10 minutos. Comparando estos resultados con los obtenidos en las mismas condiciones para la mezcla técnica pentaBDE (tabla IV.3.2), puede verse que, en este caso, la degradación es ligeramente más rápida. Es posible que existan interacciones o competencias entre los distintos componentes de la mezcla por la radiación UV que hagan que su fotodegradación se ralentice levemente, sumado el hecho de que unos pueden ser fotoproductos de los otros, por lo que al mismo tiempo que se produce su fotodegradación, podrían estar fotogenerándose, lo que modificaría sus curvas cinéticas. Aunque, como siempre, las diferencias observadas son relativamente pequeñas.

La rápida fotodegradación que se observa en los estudios individuales al emplear las dos lámparas de radiación UV podría dificultar la detección de los fotoproductos que se pueden generar. Por lo que se han repetido estos experimentos pero empleando sólo una de las lámparas UV, esto es, con **8 W** de potencia. Se han seleccionado tiempos de exposición UV de 2 a 60 minutos (7 puntos). Este estudio también se ha llevado a cabo mediante fotodegradación acuosa. Los resultados obtenidos al emplear ambos procedimientos para cada BDE se muestran en la figura IV.3.9.

Los BDEs se fotodegradan rápidamente bajo radiación UV, tanto en fibra como en agua. Las cinéticas de fotodegradación son bastante similares independientemente del medio en que se

lleve a cabo la exposición UV y, también son bastante similares si se comparan unos BDEs con otros. En la figura IV.3.9 también se muestran los gráficos obtenidos al representar el logaritmo neperiano de la respuesta obtenida para cada tiempo frente al tiempo de irradiación (a la derecha de cada cinética). Como el resultado de esa representación se ajusta a una línea recta se puede afirmar que la fotodegradación de estos compuestos sigue **cinéticas de primer orden** en las condiciones estudiadas.

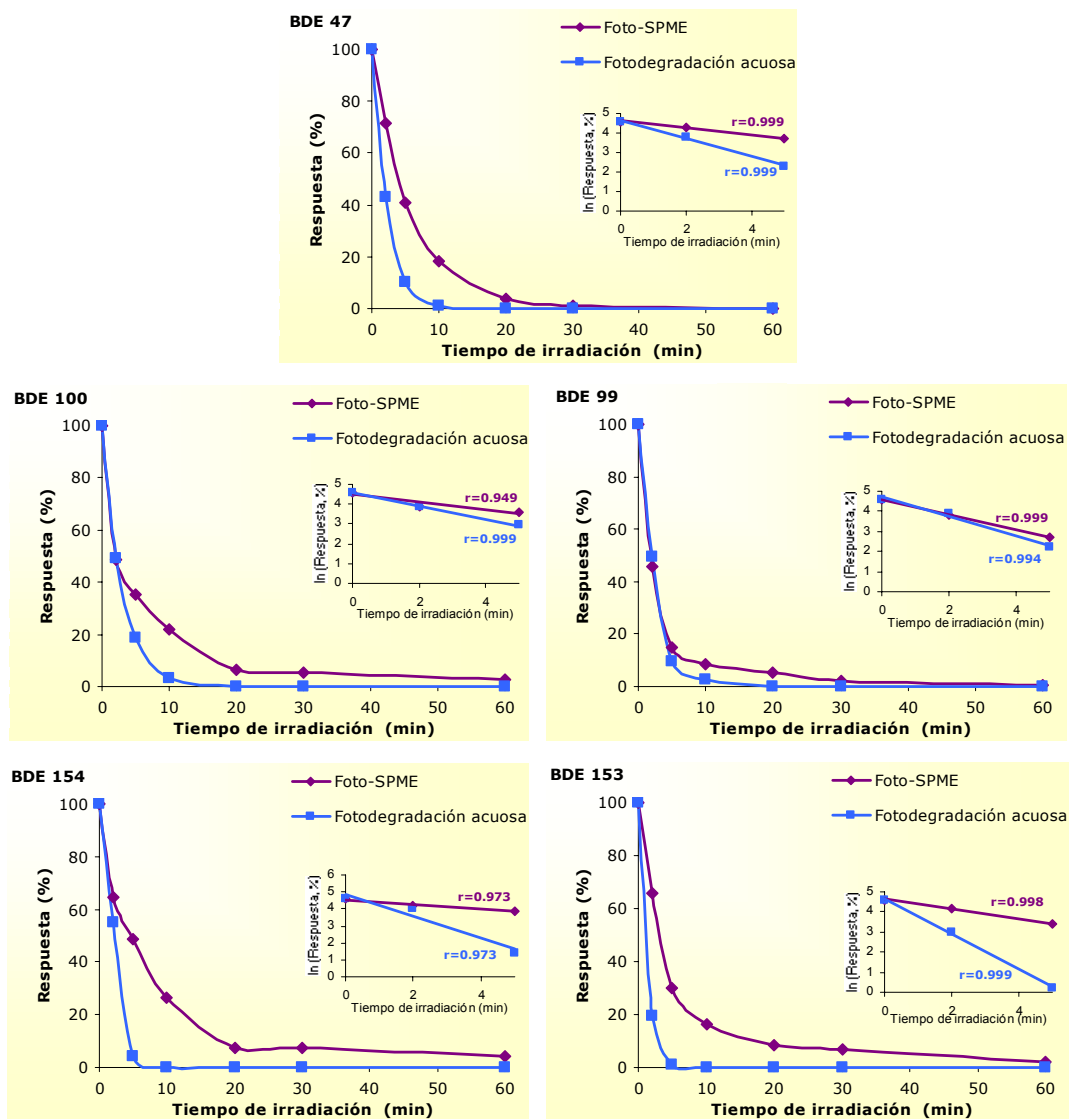


Figura IV.3.9. Cinéticas de fotodegradación de los PBDEs individuales obtenidas mediante foto-SPME y fotodegradación acuosa (8 W) y gráficas que muestran el logaritmo del porcentaje de respuesta frente al tiempo.

En la tabla IV.3.6 se detallan los datos cinéticos calculados para cada PBDE, sus tiempos de vida media y las constantes cinéticas. Los tiempos de vida media de los 5 PBDEs oscilan entre casi 2 minutos para el BDE 99 y 5 minutos para el BDE 154 mediante foto-SPME y entre casi 1 minuto para el BDE 153 y 2 minutos para el BDE 100 en su fotodegradación acuosa. Las diferencias entre unos BDEs y otros son muy pequeñas y la velocidad de fotodegradación no parece depender del grado de bromación en estas condiciones, tal y como habían afirmado varios autores [2-4].

Tabla IV.3.6. Datos cinéticos de los PBDEs (estudios individuales, 8 W).

Compuesto	Foto-SPME		Fotodegradación acuosa	
	k_{ap} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	k_{ap} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
BDE 47	0.180	3.85	0.459	1.51
BDE 100	0.139	4.57	0.345	2.01
BDE 99	0.378	1.83	0.477	1.45
BDE 154	0.141	4.93	0.653	1.06
BDE 153	0.244	2.84	0.877	0.79

Comparando estos tiempos de vida media con los obtenidos en las mismas condiciones (8 W) pero para la mezcla comercial PentaBDE (tabla IV.3.3), puede observarse que se reducen apreciablemente en los estudios individuales. Para justificar este hecho lo más razonable es suponer que compiten dos procesos contrapuestos: por un lado, la propia fotodegradación del BDE estudiado (lo que disminuiría su cantidad en la fibra o en el agua) y, por otro lado, que la concentración de este BDE aumentase debido a que se generase como fotoproducto de alguno de los otros BDEs presentes en la mezcla.

3.4.2. FOTOPRODUCTOS.

Mediante el estudio individual de los 5 BDEs estudiados se pueden **establecer las rutas de fotodegradación** de los mismos, puesto que se pueden determinar los fotoproductos que genera cada uno de ellos. El principal mecanismo de fotodegradación de los PBDEs estudiados es la **fotohidrobromación** o **fotodebromación reductiva**. El primer paso de esta reacción es la rotura homolítica del enlace C-Br. La fuerza de este enlace (≈ 335 kJ/mol [5]) es menor que la del enlace C-O por lo que no se han detectado fotoproductos generados mediante la rotura de este enlace. La tabla IV.3.7 muestra los fotoproductos detectados, así como sus iones de cuantificación (subrayados) e identificación y el BDE del que proceden. Esta tabla incluye la clave que se empleará para cada uno de ellos en el resto de este trabajo.

Tabla IV.3.7. Fotoproductos identificados mediante foto-SPME.

Clave	Fotoproducto	Tiempo de retención (min)	Iones de identificación	BDE 47	BDE 100	BDE 99	BDE 154	BDE 153
M1	BDE 3	11.74	<u>248,250,141</u>	+	+	+		
F1	MonoBDF	12.69	<u>246,248,139</u>	+	+	+	+	+
D1	DiBDE	13.50		+		+		
D2		13.69	<u>168,</u>	+	+	+	+	
D3		13.77	<u>328,326,330</u>			+	+	+
D4		13.94		+	+	+	+	
F2	DiBDF	14.76	<u>324,326,328,</u>	+	+	+		
F3		14.85	217,219	+	+			
Tr1	TriBDE	15.08				+	+	+
Tr2		15.18			+			+
Tr3		15.34	<u>406,408,410,</u> 246,248	+	+	+	+	+
Tr4		15.36				+		+
Tr5		15.59		+	+	+	+	+
F4	TriBDF	16.94	<u>404,406,408,</u> 295,297	+	+	+		
Te1	TetraBDE	16.64					+	
Te2		16.68					+	
Te3		16.80			+		+	
Te4		16.85						+
Te5		17.05			+		+	
Te6		17.15			+		+	
Te7		17.20	<u>484,486,488</u> 324,326,328			+	+	+
Te8		17.28				+	+	+
Te9		17.36						+
Te10		BDE 47	17.58			+	+	+
Te11	TetraBDE	17.70			+			
Te12		17.89			+	+	+	+
Te13		18.08			+			
P1	PentaBDE	18.69					+	
P2		19.25					+	
P3	BDE 100	19.42					+	
P4	PentaBDE	19.47	<u>564,566,568,</u> 404,406					+
P5		19.60					+	
P6	BDE 99	19.97					+	+
P7	PentaBDE	20.44						+

Por debromación reductiva se generan un monoBDE, cuatro diBDEs, cinco triBDEs, trece tetraBDEs y siete pentaBDEs. Hasta ahora, sólo Palm y colab. [4] habían detectado la presencia de mono- y diBDEs como fotoproductos formados bajo luz solar simulada, pero, en este caso, en THF. En comparación con el estudio de la mezcla comercial pentaBDE, ralentizar la rampa de temperaturas del horno cromatográfico ha permitido detectar cinco isómeros de tetraBDE y seis de pentaBDE adicionales.

El **monoBDE** cuyo tiempo de retención es de 11.74 minutos ha sido identificado como **BDE 3** por inyección directa de una disolución en isoctano de este compuesto. El **BDE 47** es un fotoproducto de todos los PBDEs estudiados con mayor número de átomos de bromo (BDE 100, BDE 99, BDE 154 y BDE 153). Por otro lado, el **BDE 100** es un fotoproducto del BDE 154 y el **BDE 99** se genera en la fotodegradación del BDE 154 y del BDE 153. Esto, en parte, podría explicar el hecho de que las cinéticas de fotodegradación en la mezcla son más lentas que al llevar a cabo el estudio individual.

Además de la debromación reductiva, se ha detectado otro mecanismo de fotodegradación. Mediante este mecanismo se generan **mono-, di- y tribromodibenzofuranos**. Sakai y colab. [6] y Rupp y colab. [7] confirmaron la formación de este tipo de compuestos en la termólisis de PBDEs. Otros autores [3,4,8-10] también detectaron este tipo de fotoproductos en distintas condiciones de fotodegradación de los PBDEs.

El **monobromodibenzofurano** se obtiene como fotoproducto de los 5 BDEs estudiados. La fotodegradación del BDE 47, BDE 100 y BDE 99 da lugar, además, al **isómero dibromado** F1 y al **tribromado** F4, mientras que el isómero F2 sólo se genera a partir de BDE 47 y BDE 100. Es importante el hecho de que el BDE 47 da lugar a la formación de todos los compuestos con estructura furano detectados, puesto que este BDE es el detectado mayoritariamente en el medioambiente. Estos compuestos se forman mediante **fotociclación** que puede producirse mediante la pérdida de Br₂ o de HBr. Como ya se ha mencionado anteriormente, la formación de este tipo de compuestos en el proceso de fotodegradación de los PBDEs es preocupante debido a elevada toxicidad que poseen.

La figura IV.3.10 muestra las **cinéticas de los fotoproductos de debromación** detectados. Observando todas las cinéticas en conjunto, puede fácilmente concluirse que los fotoproductos generados cuando el tiempo de irradiación UV es corto se originan por la pérdida de un átomo de bromo del PBDE original. Al ir incrementando el tiempo de exposición UV, los fotoproductos inicialmente formados perderán, a su vez, otro átomo de bromo haciendo que aumente la concentración de los PBDEs con un átomo de bromo menos y, así, sucesivamente. Los triBDEs generados por irradiación del BDE 47 alcanzan su concentración máxima cuando la fibra se irradia durante 5 minutos. Este tiempo es de 10 minutos para los fotoproductos dibromados y

de 20 minutos para los BDEs con un átomo de bromo. Este patrón se repite con los fotoproductos de todos los BDEs estudiados y, además, se corresponde perfectamente con el mecanismo propuesto de debromación "paso a paso".

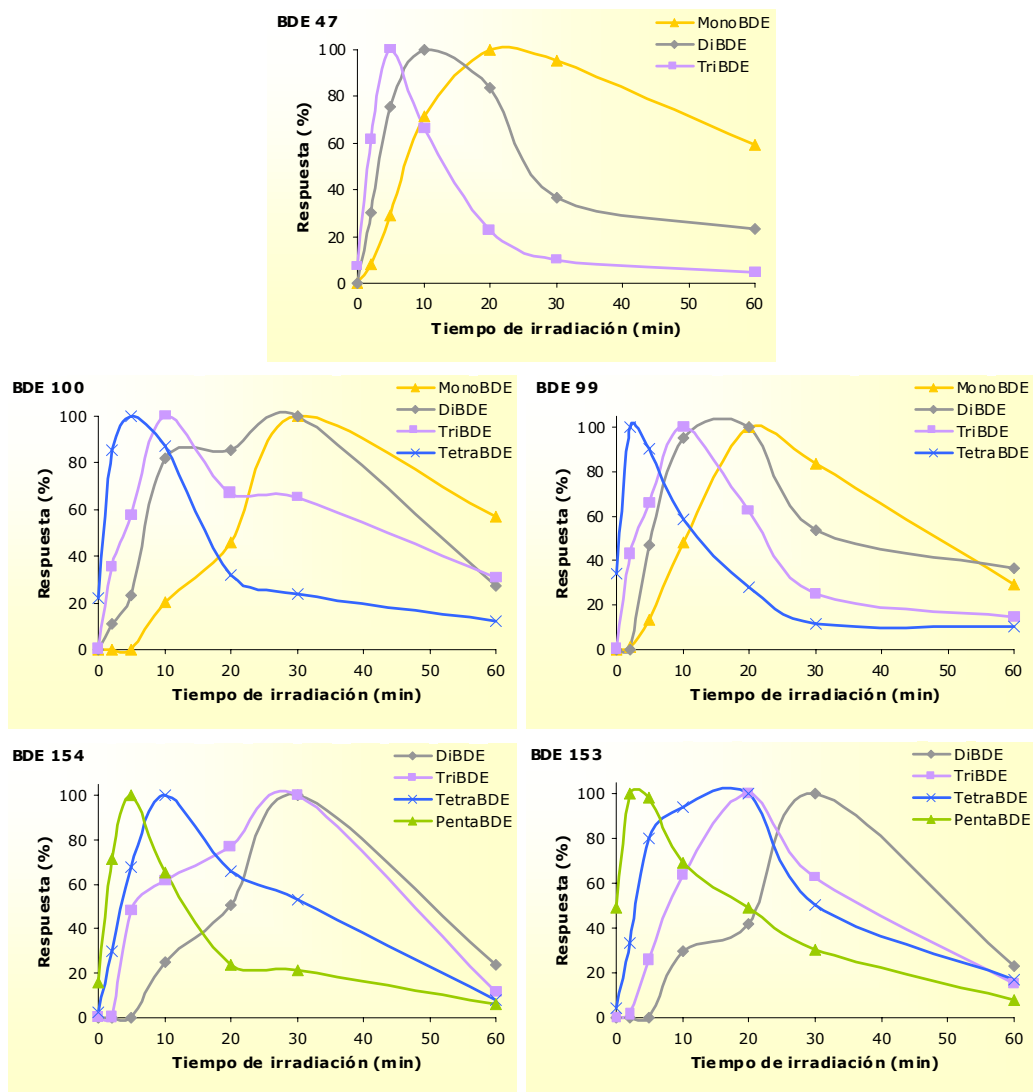


Figura IV.3.10. Cinéticas de los fotoproductos de debromación obtenidos en la foto-SPME de los 5 PBDEs estudiados individualmente.

Todos los BDEs estudiados presentan, como impureza o como producto de degradación durante su almacenaje, una determinada cantidad de los BDEs que tienen un átomo de bromo menos, aunque estos últimos son claramente fotoproductos de los mismos, debido al aumento considerable de su respuesta analítica con el tiempo de irradiación.

En la figura IV.3.11 se muestran las **cinéticas de los fotoproductos con estructura de furano** obtenidos para cada BDE. Estos fotoproductos tienen el mismo comportamiento que los BDEs obtenidos como fotoproductos. El primer BDF generado es el que tiene tres átomos de bromo mientras que el monoBDF es el que sigue una cinética más lenta.

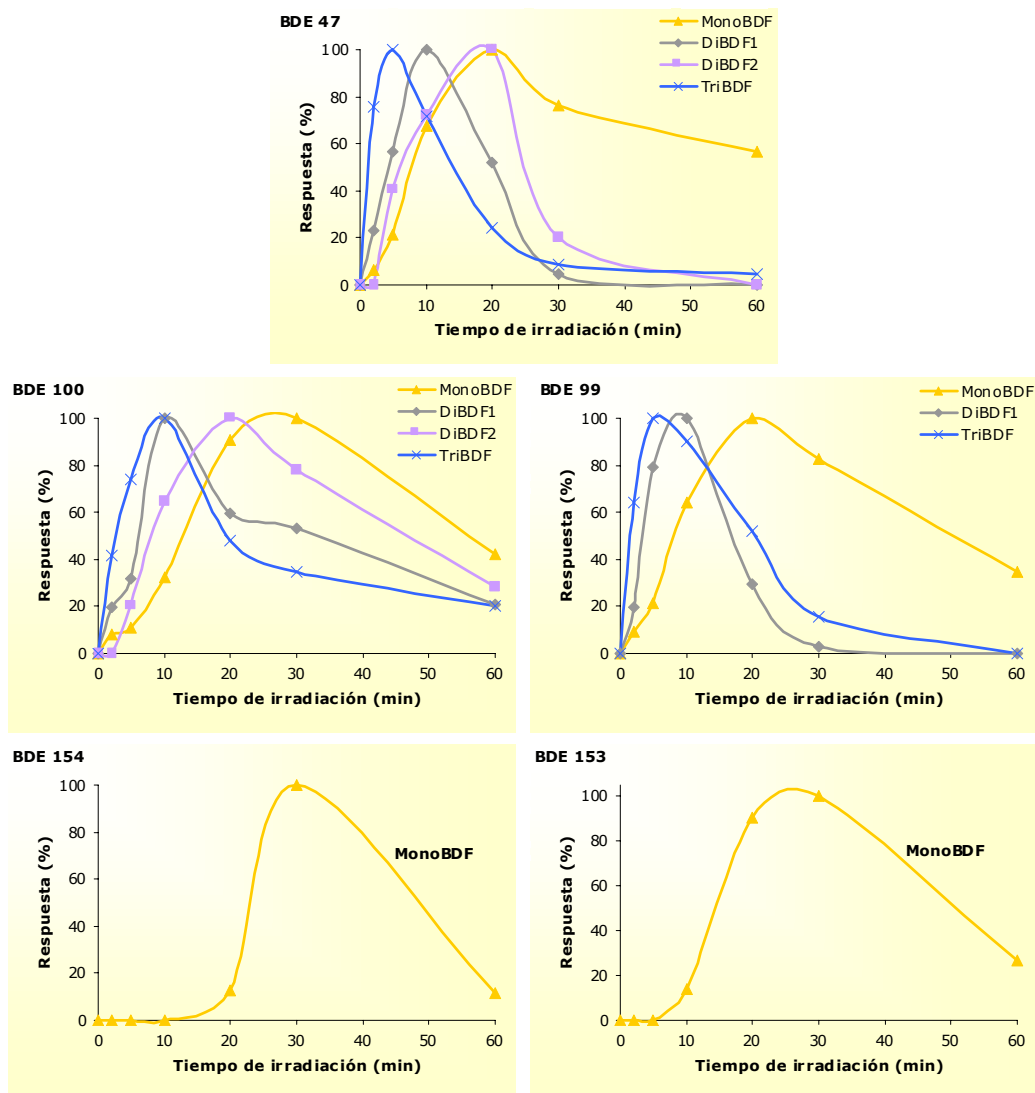


Figura IV.3.11. Cinéticas de los polibromodibenzofuranos obtenidos en la foto-SPME de los 5 BDEs estudiados individualmente.

3.4.3. RUTAS DE FOTODEGRADACIÓN.

3.4.3.1. RUTAS DE FOTODEBROMACIÓN DEL BDE 47.

La figura IV.3.12 muestra los cromatogramas, desglosados por ion, obtenidos a diferentes tiempos de irradiación, en los que se observa la fotodegradación del BDE 47 (figura IV.3.12a) y la generación y degradación de sus fotoproductos (figura IV.3.12b, c y d).

La fotodegradación del BDE 47 genera dos **triBDEs** cuando el tiempo de irradiación es corto (figura IV.3.12b). El BDE 47 tiene dos átomos de bromo en posiciones *orto* respecto al enlace éter y otros dos en posiciones *para*. Por tanto, sólo se pueden generar dos fotoproductos como consecuencia de la pérdida de un átomo de bromo, el 2,2',4-triBDE (**BDE 17**) y el 2,4,4'-triBDE (**BDE 28**). La foto-SPME del BDE 47 produce mayoritariamente uno de ellos, el Tr5, cuyo tiempo de retención es 15.59 minutos. El otro triBDE detectado es el Tr3 con un tiempo de retención de 15.34 minutos. Keum y Li [11] estudiaron la degradación de varios PBDEs en presencia de hierro. En estas condiciones ellos obtuvieron BDE 28 como fotoproducto mayoritario del BDE 47 frente al BDE 17. Teniendo, además, en cuenta varios trabajos sobre el orden de elución de los BDEs [12-14] en los que se establece una base de datos de tiempos de retención de distintos PBDEs con diferentes tipos de columnas cromatográficas, se propone la identificación de Tr3 como BDE 17 y de Tr5 como BDE 28.

Cuando el BDE 17 y el BDE 28, procedentes del BDE 47, son irradiados, éstos reaccionan perdiendo otro átomo de bromo transformándose en 2,2'-diBDE (**BDE 4**), 2,4'-diBDE (**BDE 8**) y en 4,4'-diBDE (**BDE 15**). Experimentalmente se han detectado tres isómeros de **diBDE** (figura IV.3.12c), lo que se corresponde con las posibilidades de debromación de los dos fotoproductos tribromados del BDE 47. Según la base de datos de tiempos de retención, los tres diBDEs obtenidos serían D1, BDE 4; D2, BDE 8 y D3, BDE 15. D3 es el fotoproducto dibromado mayoritario para el BDE 47. A partir de estos tres fotoproductos dibromados, podrían formarse dos **monoBDEs**, el 2-monoBDE (BDE 1) y el 4-monoBDE (BDE 3). De estos dos posibles fotoproductos sólo se ha detectado uno, cuya identidad ha sido confirmada mediante la inyección de una disolución de este compuesto en iso octano y se corresponde con el BDE 3.

Debido a la obtención del **BDE 28** (Tr5), **BDE 15** (D4) y **BDE 3** (M1) (figura IV.3.12b, c y d) como fotoproductos mayoritarios, parece que la pérdida del átomo de bromo en posición *orto* respecto al enlace éter está favorecida frente a la pérdida del bromo en posición *para*, lo que está de acuerdo con las reglas confirmadas para la fotodegradación de los PCBs por Lores y colab. [15].

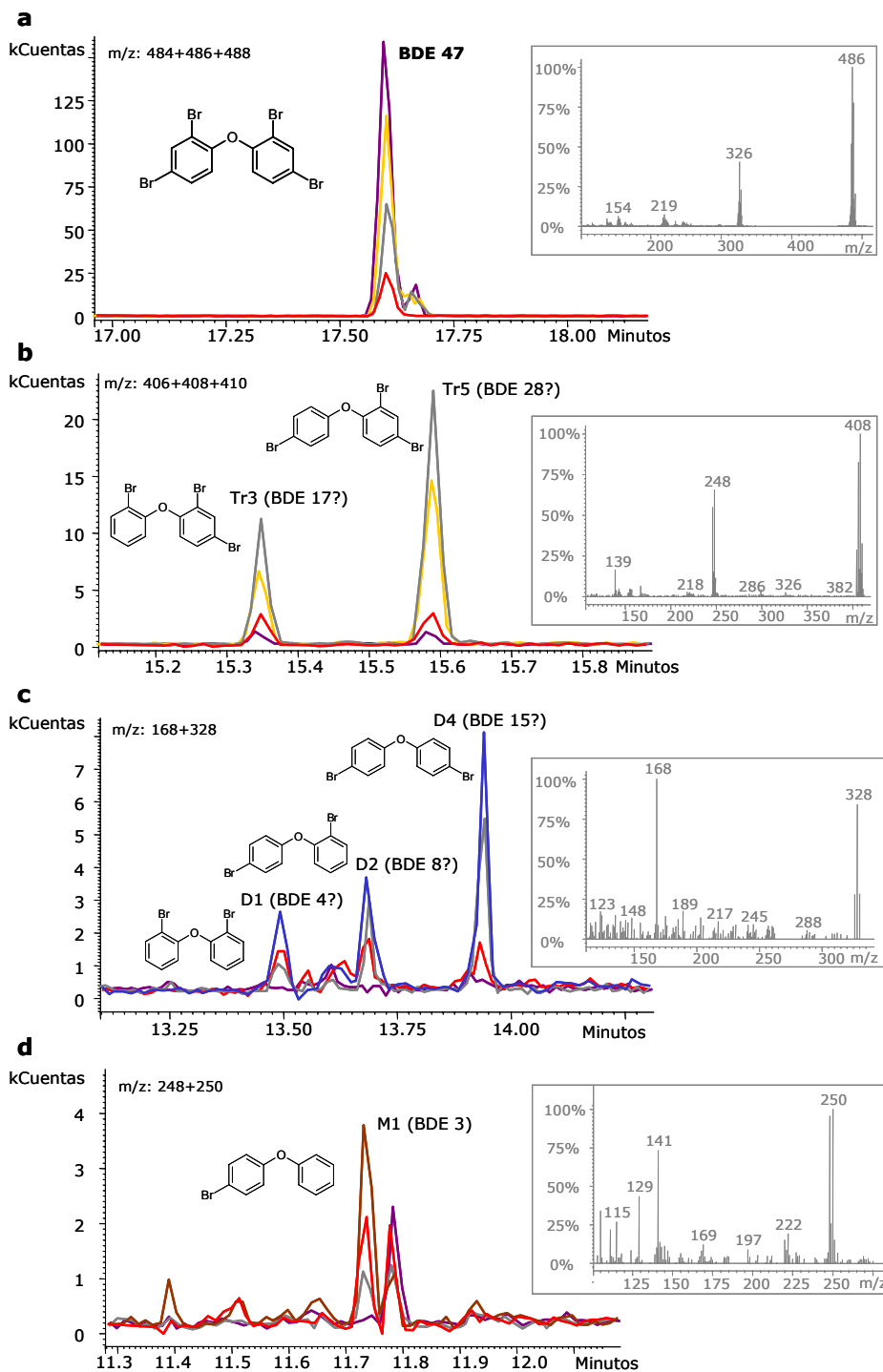


Figura IV.3.12. Cromatogramas obtenidos en la foto-SPME del BDE 47 sin irradiar la fibra (línea violeta) y exponiéndola a la radiación UV durante 2 min (línea amarilla), 5 min (línea gris), 10 min (línea azul), 20 min (línea marrón) y 60 min (línea roja).

Teniendo en cuenta estos datos, se propone el **mecanismo de fotodebromación** del BDE 47 que se muestra en la figura IV.3.13, los fotoproductos mayoritarios se muestran encuadrados.

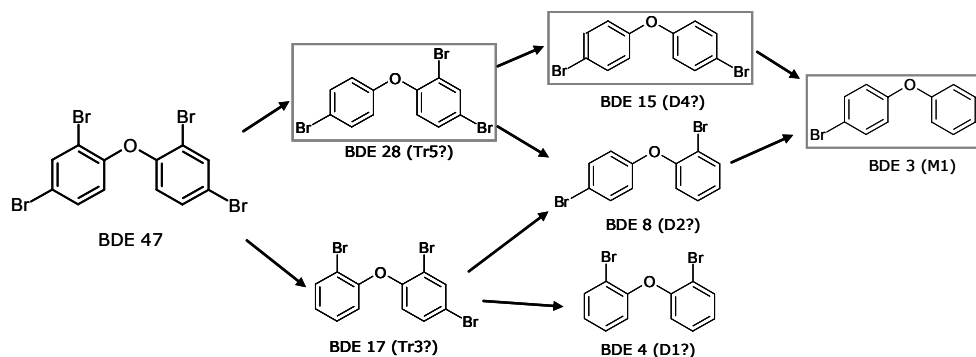


Figura IV.3.13. Mecanismo de fotodebromación propuesto para el BDE 47 (se muestran encuadrados los fotoproductos mayoritarios).

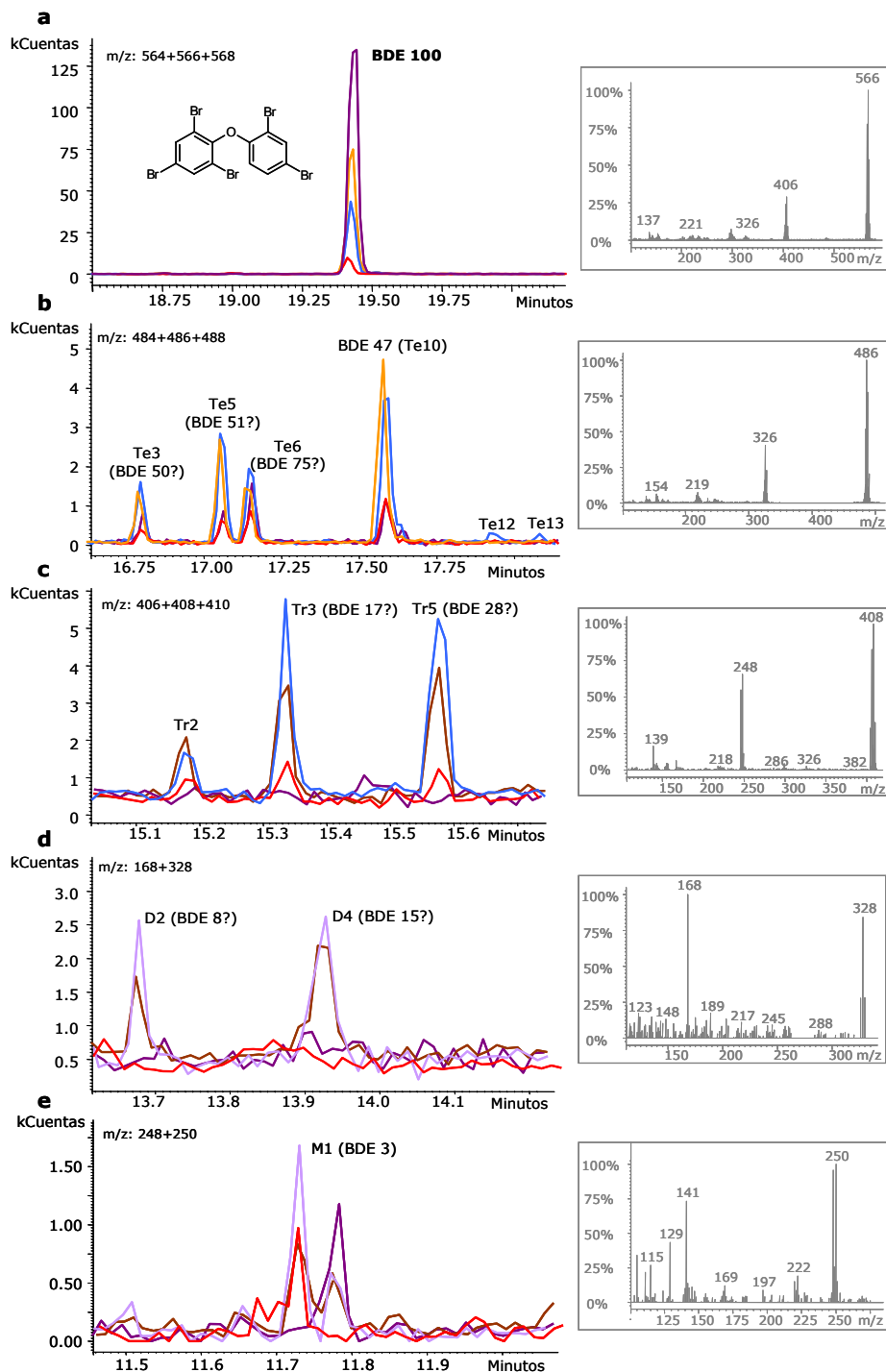
En las pruebas de **fotodegradación acuosa** del BDE 47 se han detectado todos los fotoproductos encontrados mediante foto-SPME con excepción de uno de los fotoproductos dibromados minoritarios, el D1 (BDE 4).

3.4.3.2. RUTAS DE FOTODEBROMACIÓN DEL BDE 100.

La fotodegradación del BDE 100 (figura IV.3.14a) genera seis **tetraBDEs** (figura IV.3.14b) cuando el tiempo de irradiación es corto. Teniendo en cuenta las posiciones de los átomos de bromo en la molécula de BDE 100, mediante la pérdida de uno de ellos sólo podrían generarse cuatro isómeros tetrabromados: 2,2',4,4'-tetraBDE (BDE 47), 2,2',4,6'-tetraBDE (BDE 51), 2,2',4,6-tetraBDE (BDE 50) y 2,4,4',6-tetraBDE (BDE 75). Esto parece indicar que existe un mecanismo minoritario de fotodegradación, la fotoisomerización.

Cuatro de los seis tetraBDE se generan de una forma mayoritaria (Te3, Te5, Te6 y Te10) frente a Te12 y Te13 que lo hacen en muy pequeña proporción, tal y como se muestra en la figura IV.3.14b.

De los cuatro tetraBDEs que destacan por su abundancia, el mayoritario es el **BDE 47**. Teniendo en cuenta las bases de datos sobre tiempos de retención, ya mencionadas, y los posibles BDEs que se pueden formar por la pérdida de un átomo de bromo del BDE 100, se propone la asignación de Te3 como BDE 50, Te5 como BDE 51 y Te6 como BDE 75. Parece que la eliminación de un átomo de bromo en *orto*, de nuevo, es más favorable, así como que esta eliminación se produzca en el anillo bencénico con mayor nivel de bromación.



Continuando el mecanismo de debromación reductiva de los cuatro tetraBDEs fotoproductos mayoritarios del BDE 100, se puede formar cuatro **triBDEs** (figura IV.3.14c): los dos triBDEs procedentes del BDE 47 (BDE 17 y BDE 28), BDE 19 (2,2',6-triBDE) y el BDE 32 (2,4',6-triBDE). En la foto-SPME del BDE 100 se han detectado **BDE 17** y **BDE 28** y el Tr2. Este triBDE es el que aparece a un tiempo de retención más corto y se forma en mucha menor proporción. Según las bases de datos de tiempos de retención BDE 19 y BDE 32 tienen un tiempo de retención menor que los otros dos, por lo que no podemos proponer a qué isómero corresponde el Tr2. Aunque si se tiene en cuenta la tendencia observada por la que parece más favorable la pérdida de los átomos de bromo en posición *orto*, podría suponerse que se trata del BDE 32. En la foto-SPME del BDE 100 se han detectado, además, dos **BDEs dibromados** (figura IV.3.14d), el BDE 8 y el BDE 15 y un **monoBDE** (BDE 3) tal y como puede verse en la figura IV.3.14e.

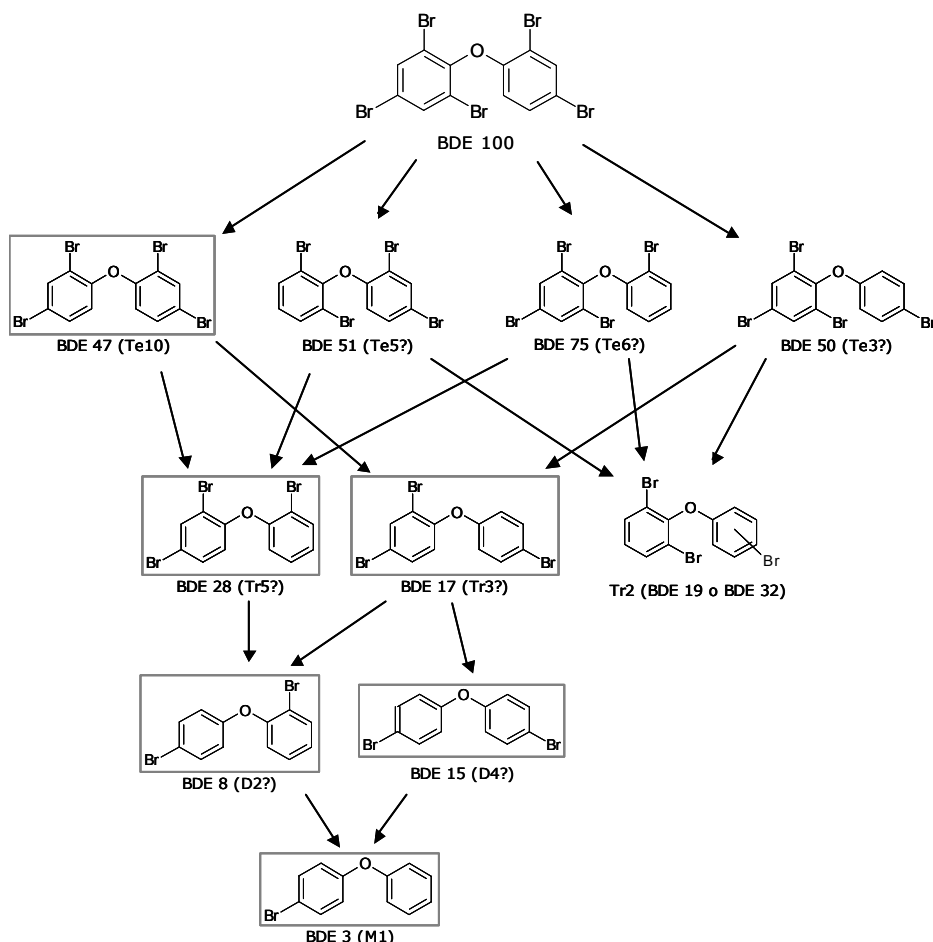


Figura IV.3.15. Mecanismo de fotodebromación propuesto para el BDE 100 (se muestran encuadrados los fotoproductos mayoritarios).

En la figura anterior (figura IV.3.15) se muestran las **rutas de fotodegradación** mediante debromación reductiva propuestas para el BDE 100.

De los seis tetraBDEs que han sido encontrados en las pruebas de foto-SPME del BDE 100, dos de ellos (Te12 y Te13) no se han detectado en las pruebas de **fotodegradación acuosa** junto con el monoBDE (BDE 3). Estos fotoproductos no identificados en la fotodegradación acuosa son los minoritarios del BDE 100, lo que sugiere que aunque se forman en el agua, no son extraídos en una cantidad detectable. Esto de nuevo, pone de manifiesto las ventajas de la foto-SPME para llevar a cabo estudios detallados de fotodegradación.

3.4.3.3 RUTAS DE FOTODEBROMACIÓN DEL BDE 99.

Los cinco **tetraBDEs** que pueden generarse de forma directa por debromación reductiva del BDE 99 se han detectado mediante foto-SPME. Dos de ellos se forman mayoritariamente: el **Te7** y el **BDE 47** (Te10) (figura IV.3.16b). Dos son fotoproductos también del BDE 100: el BDE 47 (Te10) y el Te12, que era uno de los fotoproductos minoritarios del mismo que seguramente se generaba mediante fotoisomerización. Los cinco tetraBDEs que se pueden generar a partir del BDE 99 son: el BDE 47, BDE 48 (2,2',4,5-tetraBDE), el BDE 49 (2,2',4,5'-tetraBDE), el BDE 66 (2,3',4,4'-tetraBDE) y el BDE 74 (2,4,4',5-tetraBDE). Debido a que es más favorable la pérdida del átomo de bromo del anillo con mayor grado de bromación, el Te7 seguramente se corresponderá con el BDE 49 o el BDE 66. Teniendo en cuenta los tiempos de retención, el Te7 es el **BDE 49**, mientras que el BDE 66 sería el Te12. La formación del BDE 49 parece estar favorecida por la disminución del impedimento estérico que pueden provocar dos átomos voluminosos de bromo ocupando posiciones contiguas en un anillo bencénico. Los otros dos BDEs detectados en menor proporción, Te8 y Te11, son BDE 48 y BDE 74, respectivamente, que se originan mediante la pérdida de un átomo de bromo del anillo menos bromado.

De los cinco tetraBDEs fotoproductos del BDE 99, se pueden generar hasta siete **tribDEs** por debromación reductiva. De estos siete se han detectado cuatro (figura IV.3.16c). Los mayoritarios **BDE 17** (Tr3), **BDE 28** (Tr5) y **Tr4**; y el minoritario Tr1 que, con ayuda de las bases de datos de tiempos de retención, se ha identificado como BDE 18. Tr4 podría ser BDE 25, BDE 31 o BDE 33.

En la foto-SPME del BDE 99 también se han detectado cuatro **diBDEs** (figura IV.3.16d) de los cinco que teóricamente podrían generarse. Tres de ellos se han obtenido en la foto-SPME del BDE 47 y el cuarto, que aparece a un tiempo de retención intermedio, sólo puede ser BDE 13 según las bases de datos de tiempos de retención. En este caso también se ha detectado el **BDE 3** (figura IV.3.16e).

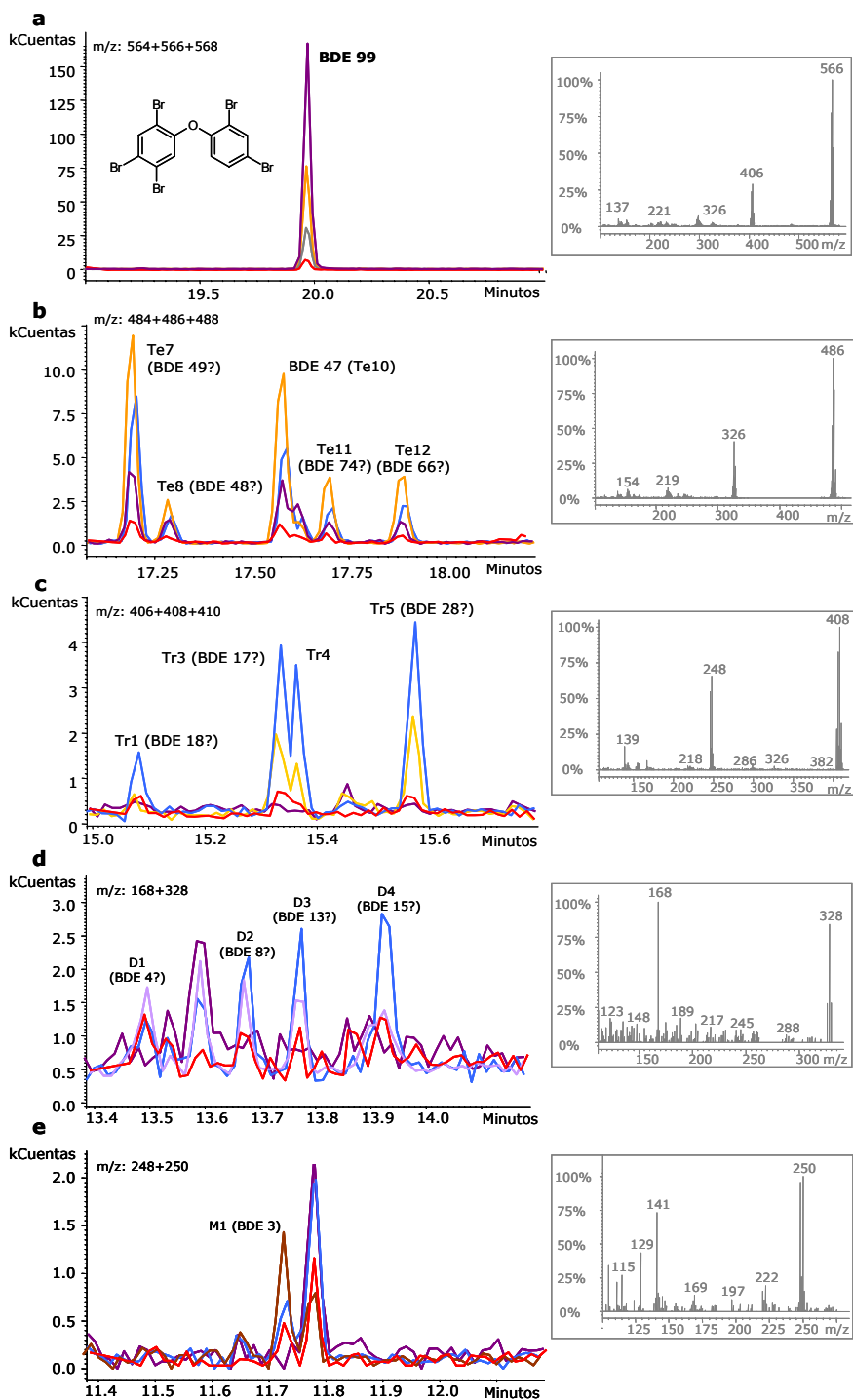


Figura IV.3.16. Cromatogramas obtenidos en la foto-SPME del BDE 99, sin irradiar la fibra (línea violeta) y exponiéndola a la radiación UV durante 2 min (línea amarilla), 10 min (línea azul), 20 min (línea marrón), 30 min (línea roja).

Las **rutas de fotodegradación** propuestas para el BDE 99 se muestran en la figura IV.3.17.

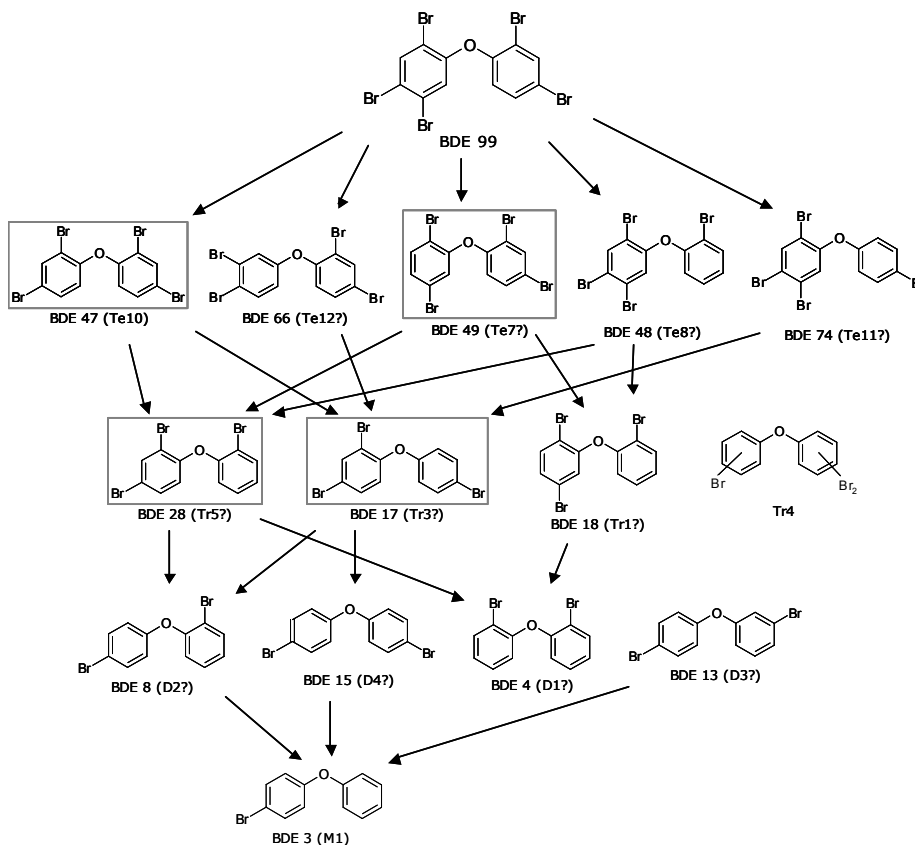


Figura IV.3.17. Rutas de fotodegradación propuestas para el BDE 99 (se muestran encuadrados los fotoproductos mayoritarios).

En la **fotodegradación acuosa** del BDE 99 no se han encontrado ninguno de los fotoproductos detectados mediante foto-SPME: D1 y D3; Tr1 y Tr4; y Te11.

3.4.3.4. RUTAS DE FOTODEBROMACIÓN DEL BDE 154.

En la figura IV.3.18 se muestran los cromatogramas obtenidos, desglosados por ion, para distintos tiempos de irradiación. No se han incluido para los tetraBDEs las hipótesis de identificación para simplificar la figura.

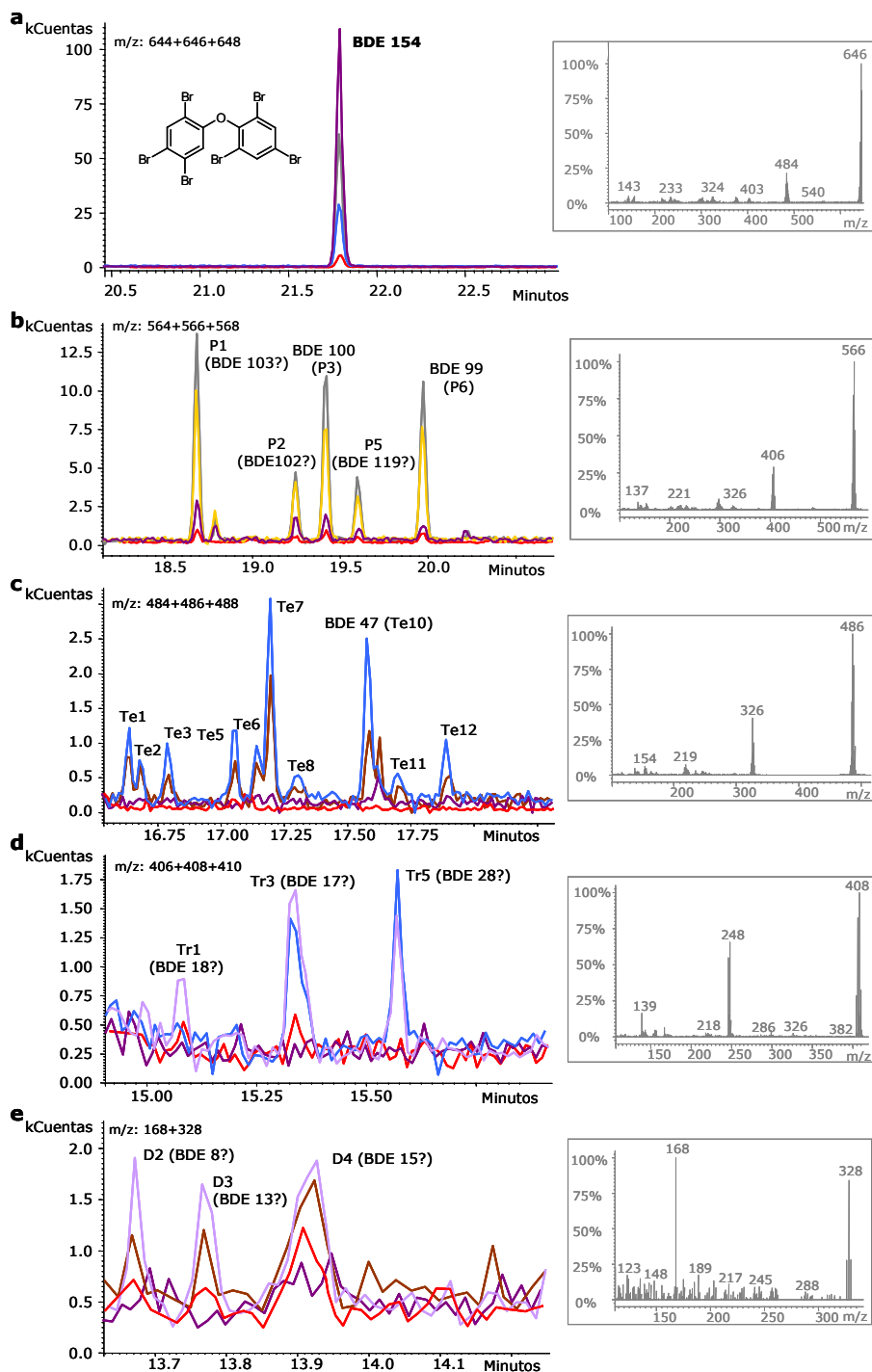


Figura IV.3.18. Cromatogramas obtenidos en la foto-SPME del BDE 154, sin irradiar la fibra (línea violeta) y exponiéndola a la radiación UV durante 2 min (línea amarilla), 5 min (línea gris), 10 min (línea azul), 20 min (línea marrón), 30 min (línea lila) y 60 min (línea roja).

Cuando el BDE 154 pierde un átomo de bromo se pueden generar cinco **pentaBDEs** en función de la posición que ocupe ese átomo en la molécula (figura IV.3.18b) y todos han sido detectados mediante foto-SPME. Dos de ellos son el **BDE 100** y el **BDE 99**, que, además, junto con **P1** constituyen los fotoproductos mayoritarios del BDE 154.

P2 y P5 se generan en una proporción significativamente menor, como puede verse en la figura IV.3.18b. Según las bases de datos de tiempos de retención, P1 se corresponde con BDE 103, mientras que P2 y P5 con BDE 102 y BDE 119, respectivamente. De nuevo se cumple que la eliminación del bromo en posición orto parece más favorable y la tendencia a la eliminación del impedimento estérico generado por dos átomos de bromo en posiciones contiguas.

Todos los **tetraBDEs** obtenidos como fotoproductos en la foto-SPME del BDE 100 y del BDE 99 son detectados en la fotodegradación del BDE 154, con la excepción de uno de los fotoproductos minoritarios del BDE 100, el Te13. Sólo Te1 y Te2 aparecen como fotoproductos adicionales del BDE 154 (figura IV.3.18c). El BDE 53 es un posible fotoproducto del BDE 102 y del BDE 103 y, por su tiempo de retención, podría corresponderse con Te1 o Te2.

En la foto-SPME del BDE 154 se han detectado tres **tribDEs** (figura IV.3.18d). Los tres ya habían sido identificados en el proceso de fotodegradación de los otros BDEs de menor grado de bromación estudiados. Así, BDE 18 (Tr1?) es un fotoproducto del BDE 99 mientras que BDE 17 (Tr3?) y BDE 28 (Tr5?) son fotoproductos de todos los BDEs estudiados hasta este punto.

También han sido detectados tres **diBDEs** (figura IV.3.18e), dos de ellos (D2 y D4) son fotoproductos a su vez de los tres PBDEs estudiados anteriormente y D3 es un fotoproducto del BDE 99. No se ha detectado ningún BDE monobromado.

En la figura IV.3.19 se muestran las **rutas de fotodegradación** propuestas para el BDE 154. Con el objetivo de simplificar la figura, no se han incluido las estructuras de los fotoproductos tetrabromados generados en la fotodegradación del BDE 100 y del BDE 99, puesto que pueden verse en las figuras IV.3.15 y IV.3.17, respectivamente. En esta figura se muestran encuadrados o subrayados los fotoproductos mayoritarios del BDE 154.

En los estudios de **fotodegradación acuosa** de este BDE se han detectado los mismos fotoproductos que en los estudios de foto-SPME.

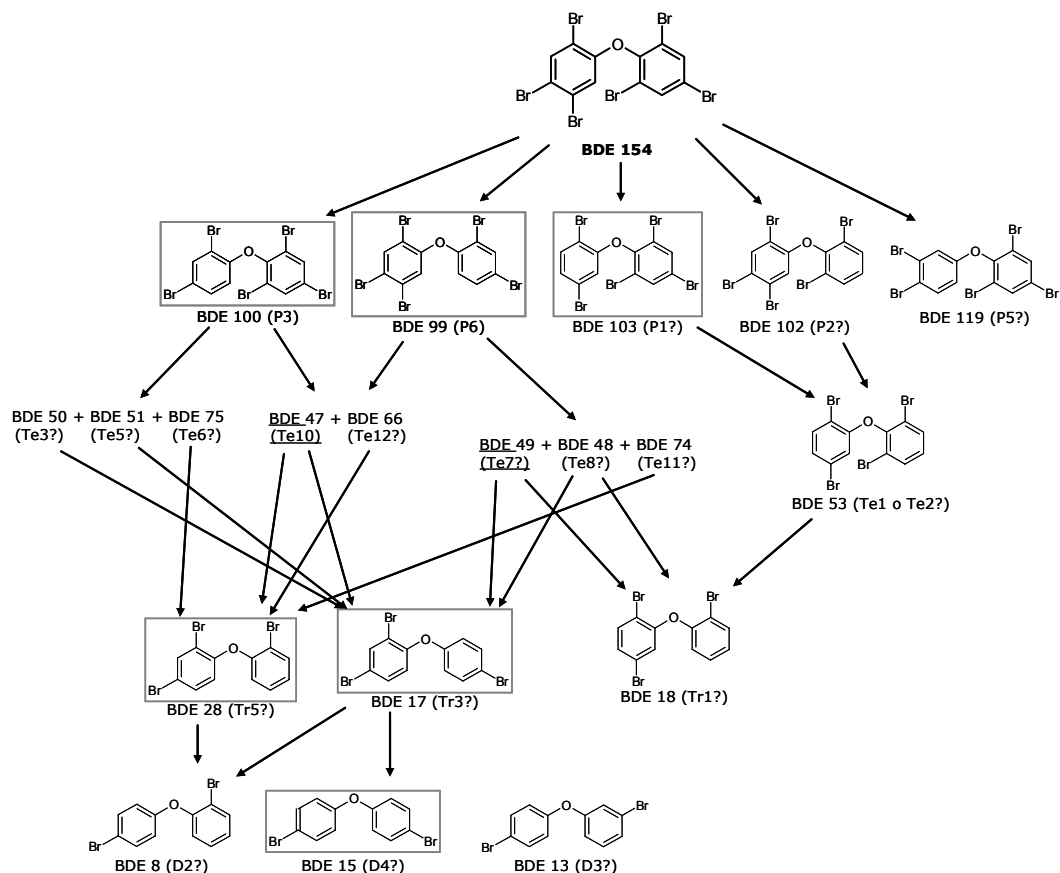


Figura IV.3.19: Rutas de fotodebromación propuestas para el BDE 154 (se muestran encuadrados o subrayados los fotoproductos mayoritarios).

3.4.3.5. RUTAS DE FOTODEBROMACIÓN DEL BDE 153.

En los estudios de foto-SPME del BDE 153, se han detectado los tres **pentaBDEs** que pueden formarse por debromación reductiva del mismo (figura IV.3.20b). Estos tres pentaBDEs son el BDE 99 (P6) y los BDEs 101 y 118, que, según las bases de datos de tiempos de retención, se corresponden con P4 y P7, respectivamente. Los fotoproductos pentabromados obtenidos mayoritariamente son el **P4** y **BDE 99**. En este caso, la eliminación de alguno de los átomos de bromo que se encuentran en posiciones contiguas en el anillo bencénico, para formar BDE 99 y BDE 101, parece más favorable que la eliminación de un átomo de bromo en posición *orto* respecto al enlace éter que daría lugar al BDE 118. Sólo el BDE 99 es un fotoproducto también del BDE 154. Estos tres pentaBDEs ya habían sido detectados por Rayne y colab. [16] al estudiar la fotodegradación del BDE 153 en acetonitrilo con radiación UV.

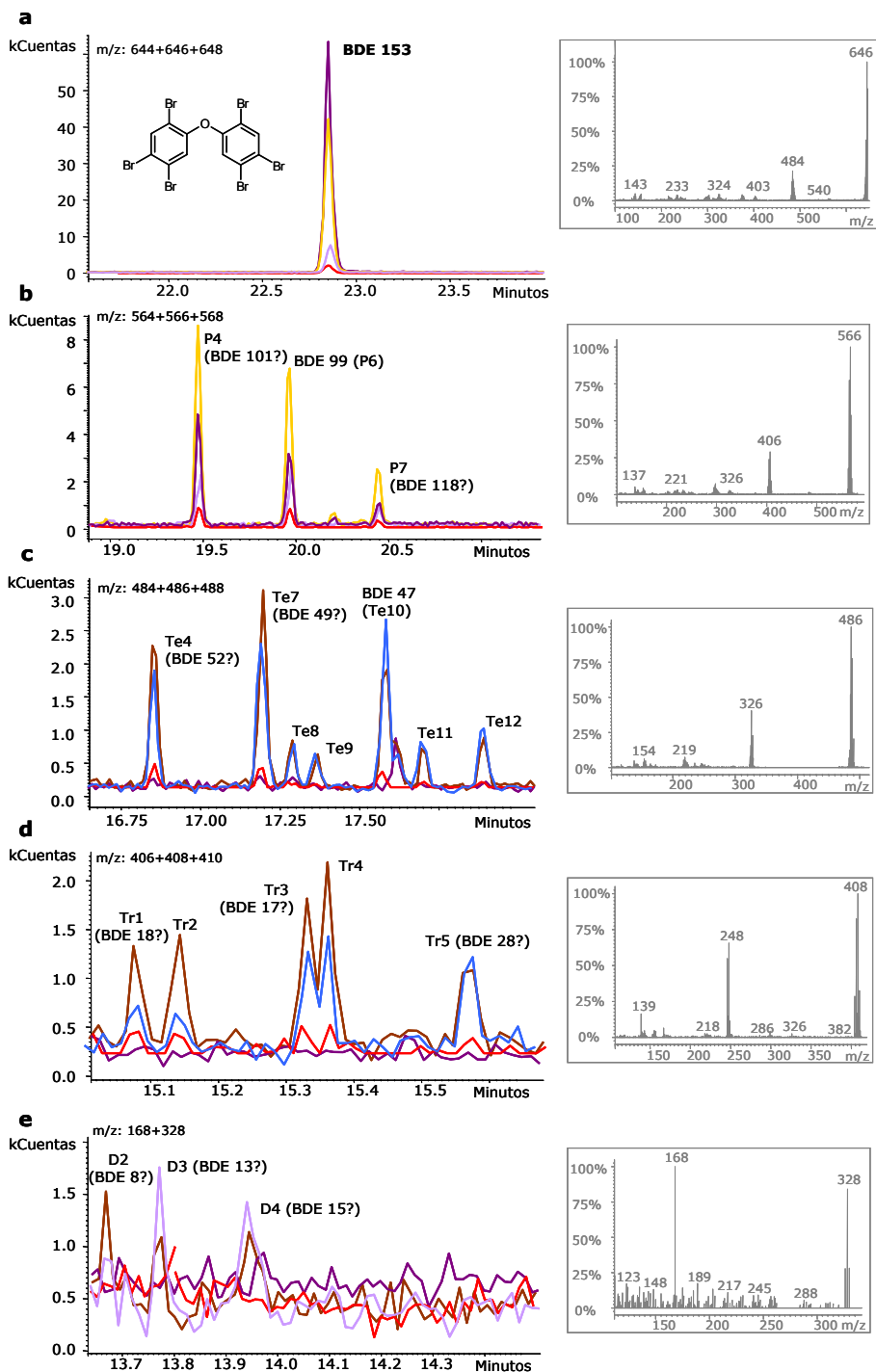


Figura IV.3.20. Cromatogramas obtenidos en la foto-SPME del BDE 153, sin irradiar la fibra (línea violeta) y exponiéndola a la radiación UV durante 2 min (línea amarilla), 5 min (línea gris), 10 min (línea azul), 20 min (línea marrón), 30 min (línea lila) y 60 min (línea roja).

Todos los **tetraBDEs** formados en la fotodegradación del BDE 99 se han detectado en la foto-SPME del BDE 153, lo que es lógico puesto que este pentaBDE es uno de los principales fotoproductos del hexaBDE estudiado en este apartado. Además de estos cinco tetraBDEs comunes, se han detectado dos tetraBDEs adicionales, el Te4 y Te9 (figura IV.3.20c). Los fotoproductos mayoritarios tetrabromados son el **Te4**, el **Te7** (BDE 49?) y el **Te10** (BDE 47). Según las bases de datos de tiempos de retención, de todos los tetraBDEs restantes que se pueden formar por debromación reductiva de los tres pentaBDEs obtenidos, Te4 sólo puede ser BDE 52. Además es razonable puesto que este tetraBDE, que se forma mayoritariamente, procede de un pentaBDE, el BDE 101, que también es uno de los principales fotoproductos del BDE 153. Los cinco **triBDEs** (figura IV.3.20d) y los tres **diBDEs** (figura IV.3.20e) que se han encontrado como fotoproductos del BDE 153, a su vez, son fotoproductos de alguno de los BDE estudiados con anterioridad. No se ha detectado ningún BDE monobromado. Las **rutas de fotodegradación** propuestas para este compuesto se detallan en la figura IV.3.21.

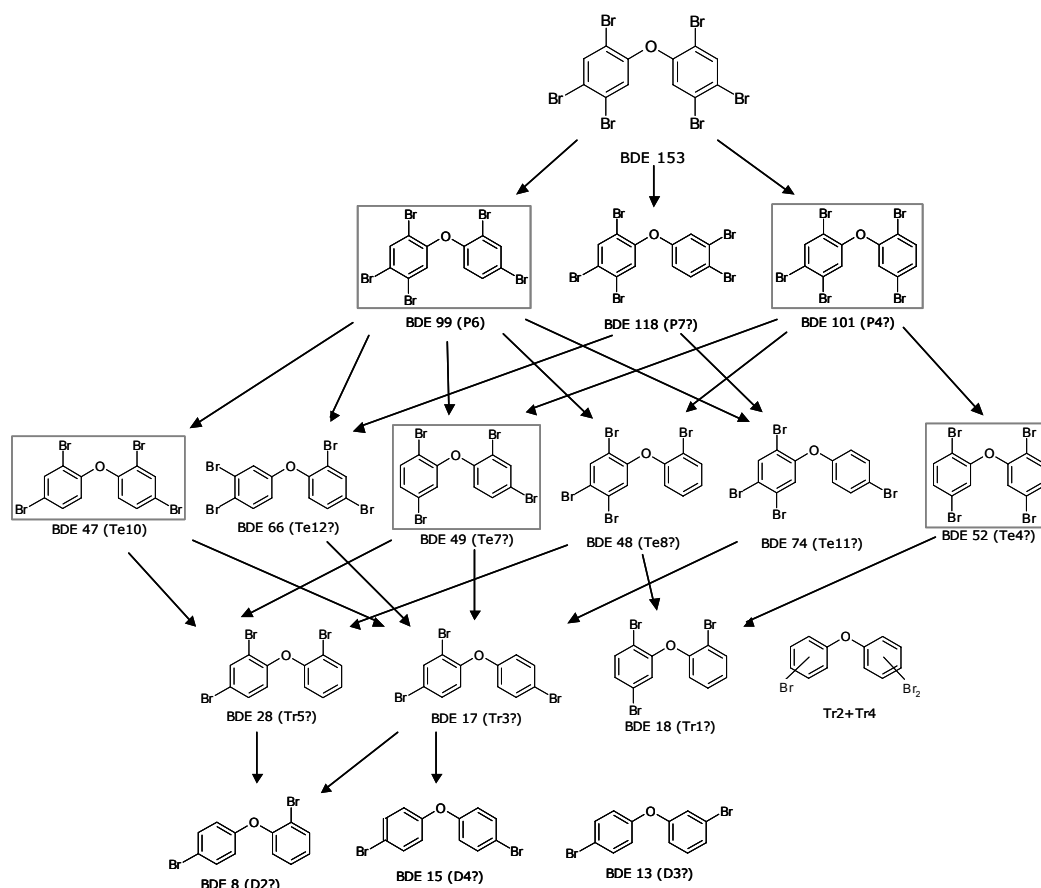


Figura IV.3.21. Rutas de fotodegradación propuestas para el BDE 153 (se muestran encuadrados los fotoproductos mayoritarios).

Al igual que con el BDE 154, en los estudios de **fotodegradación acuosa** del BDE 153 se han encontrado los mismos fotoproductos que en la foto-SPME.

3.5. FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA DE LOS CINCO PBDEs: ESTUDIOS INDIVIDUALES CON RADIACIÓN SOLAR SIMULADA.

3.5.1. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN.

Las cinéticas de fotodegradación de los cinco PBDEs han sido monitorizadas mediante **foto-SPME** y **fotodegradación acuosa** empleando también como fuente de radiación un **simulador de radiación solar**, Suntest CPS (sección III, 4.1).

Las figuras IV.3.22 y IV.3.23 muestran las **cinéticas de fotodegradación** de los PBDEs estudiados obtenidas en fibra y en agua, respectivamente. Como puede verse en las figuras, las cinéticas de fotodegradación en fibra y en agua son muy similares. Todos los BDEs siguen unas cinéticas rápidas, y, en todos los casos la fotodegradación es completa cuando el tiempo de irradiación es de 60 minutos.

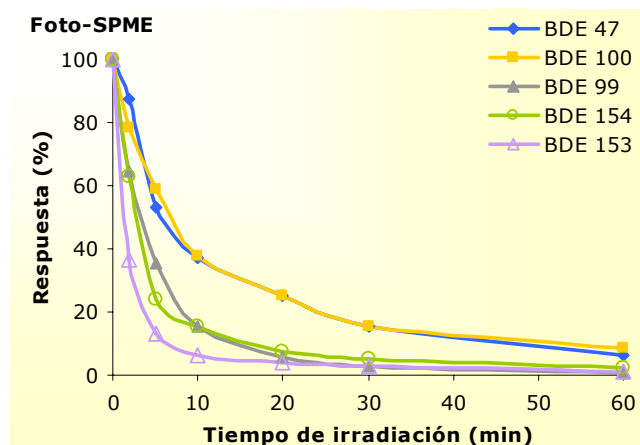


Figura IV.3.22. Cinéticas de fotodegradación solar en fibra de los cinco BDEs.

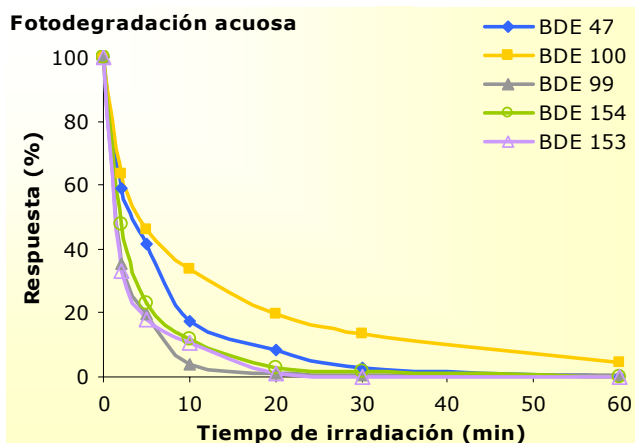


Figura IV.3.23. Cinéticas de fotodegradación solar en agua de los cinco BDEs.

La tabla IV.3.8 muestra las constantes de velocidad y los tiempos de vida media obtenidos bajo las condiciones de luz solar simulada. Todas las reacciones de fotodegradación siguen **cinéticas de primer orden** con buenos coeficientes de regresión (entre 0.982 y 0.998). La velocidad de fotodegradación del BDE 100 es cuatro veces menor que la del que se degrada más rápidamente (BDE 153), aunque la variación entre unos y otros prácticamente no es significativa. Por este motivo, no se puede afirmar rotundamente que la velocidad de fotodegradación de estos compuestos dependa exclusivamente de su grado de bromación.

Tabla IV.3.8. Datos cinéticos de la fotodegradación en un simulador de radiación solar de los BDEs estudiados.

Compuesto	Foto-SPME		Fotodegradación acuosa	
	k_{ap} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	k_{ap} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
BDE 47	0.103	6.72	0.167	4.16
BDE 100	0.096	7.19	0.150	4.62
BDE 99	0.187	3.71	0.317	2.18
BDE 154	0.189	3.67	0.288	2.41
BDE 153	0.401	1.73	0.334	2.07

Comparando estos resultados con los mostrados en el apartado anterior, en el que se empleaba como radiación luz UV, puede verse que no son muy distintos. En la fotodegradación UV en fibra se habían obtenido tiempos de vida media con valores entre 1.83 min para el BDE 99 y 4.93 min para el BDE 154, tiempos que sólo son ligeramente más rápidos que los obtenidos en las pruebas con el Suntest, con la excepción del BDE 154 y BDE 153 (4.93 y 2.84 min con UV). Esto podría explicarse por las diferentes potencias de las lámparas UV y del Suntest. Dado que las

cinéticas obtenidas mediante foto-SPME con luz UV y con luz solar no son muy diferentes, se puede afirmar como conclusión que la foto-SPME con luz UV puede servir como una técnica de laboratorio sencilla para predecir el comportamiento de este tipo de compuestos en el medio ambiente bajo luz solar natural.

3.5.2. FOTOPRODUCTOS.

3.5.2.1. FOTOPRODUCTOS DE DEBROMACIÓN.

En las pruebas de **foto-SPME** se han identificado **veintiséis PBDEs con menor grado de bromación** que los compuestos que los originan al fotodegradarse. Se han obtenido prácticamente los mismos fotoproductos que en la foto-SPME con radiación UV, con algunas excepciones. Se ha detectado un nuevo isómero de triBDE con un tiempo de retención mayor que los encontrados en los experimentos con radiación UV. Por otro lado, un diBDF, el triBDF, junto con tres tetraBDEs y un pentaBDE detectados al emplear radiación UV no se han identificado en las pruebas con el Suntest. Aunque **todos los fotoproductos mayoritarios se generan independientemente de la fuente de radiación empleada.**

Se repite el comportamiento observado en la fotodegradación UV. El primer paso en la transformación fotoquímica de estos compuestos es la sustitución de un átomo de bromo por un átomo de hidrógeno, formándose así triBDEs (a partir del BDE 47), tetraBDE (a partir de BDE 100 Y BDE 99) y pentaBDEs (desde BDE 154 y BDE 153). Después de la eliminación de este primer átomo de bromo, se produce una debromación continua a medida que aumenta el tiempo de irradiación de la fibra.

En la figura IV.3.24 se muestran las **curvas cinéticas** de los fotoproductos de debromación reductiva. La respuesta en porcentaje se ha calculado como el cociente entre la suma de las respuestas de todos los isómeros con el mismo número de átomos de bromo y la suma de las respuestas máximas de estos isómeros, expresado en porcentaje.

Como puede verse en la figura, por ejemplo para el BDE 47, después de 2 minutos de irradiación de la fibra se ha formado una cantidad sustancial de los triBDEs. Después de la eliminación del primer átomo de bromo del BDE 47, la debromación continúa, los triBDEs generados pierden otro átomo de bromo, formando diBDEs, y así sucesivamente.

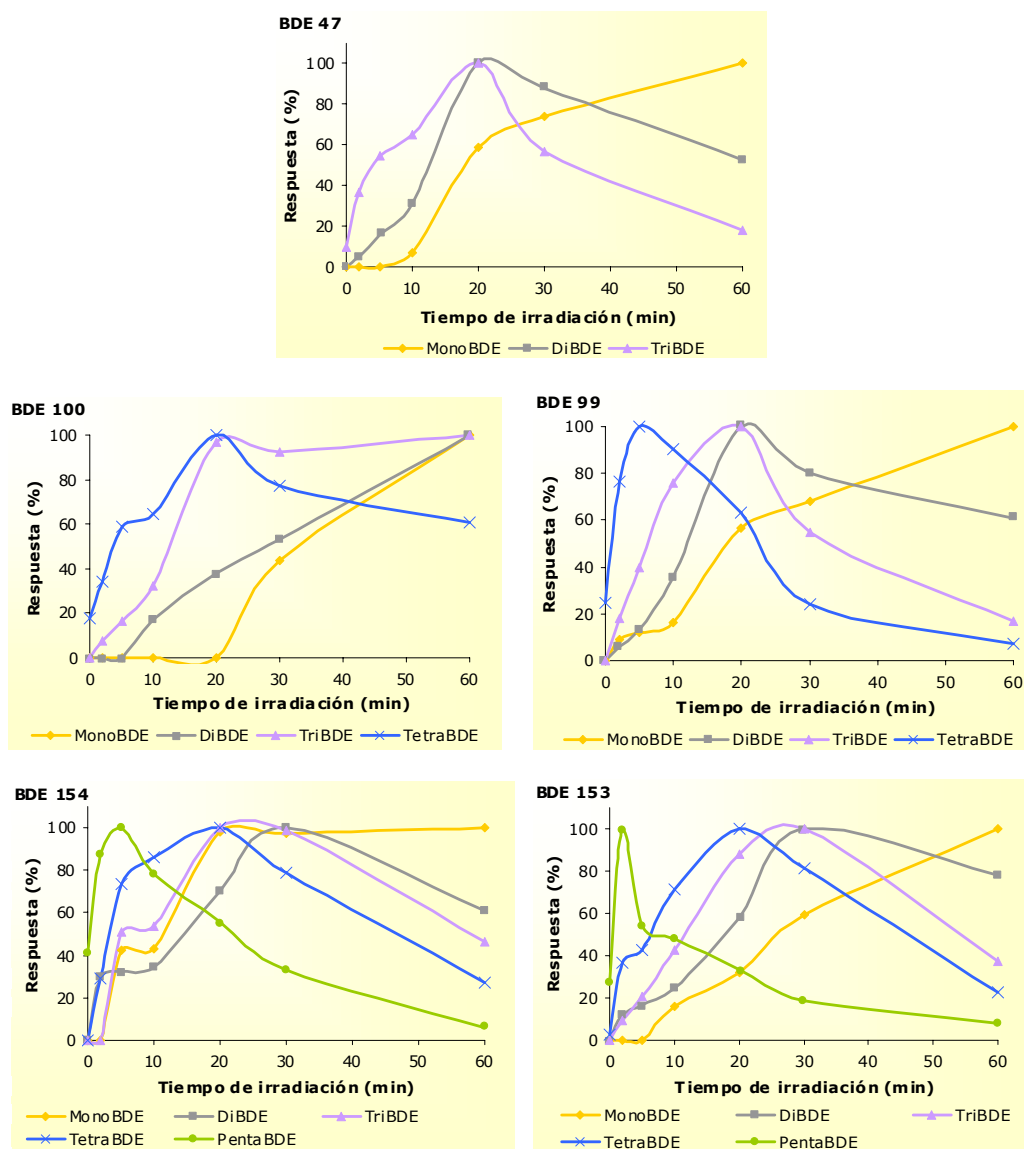


Figura IV.3.24. Cinéticas los PBDEs obtenidos como fotoproductos en la foto-SPME de los BDEs estudiados (Suntest).

En las pruebas de **fotodegradación acuosa** con luz solar simulada se han detectado los mismos fotoproductos de debromación que en la foto-SPME. Por lo que, de nuevo, se puede observar que el comportamiento fotoquímico de estos compuestos cuando están absorbidos en la fibra de SPME es muy similar al observado cuando están disueltos en agua. Lo que confirma la idoneidad de utilizar la fibra de PDMS como soporte para llevar a cabo estudios de fotodegradación de un modo sencillo y rápido.

3.5.2.2. FORMACIÓN DE PBDFs.

En la **foto-SPME** con el simulador de radiación solar, se han identificado el **monoBDF** y uno de los **diBDFs** que ya aparecían al emplear radiación UV, como fotoproductos de todos los PBDEs estudiados y sus curvas cinéticas se muestran en la figura IV.3.25. En estas condiciones no se han detectado PBDFs con mayor número de átomos de bromo. En los estudios de **fotodegradación en agua** también se han detectado estos dos fotoproductos, por lo que puede asumirse que estos PBDFs también pueden formarse en el medioambiente bajo irradiación solar.

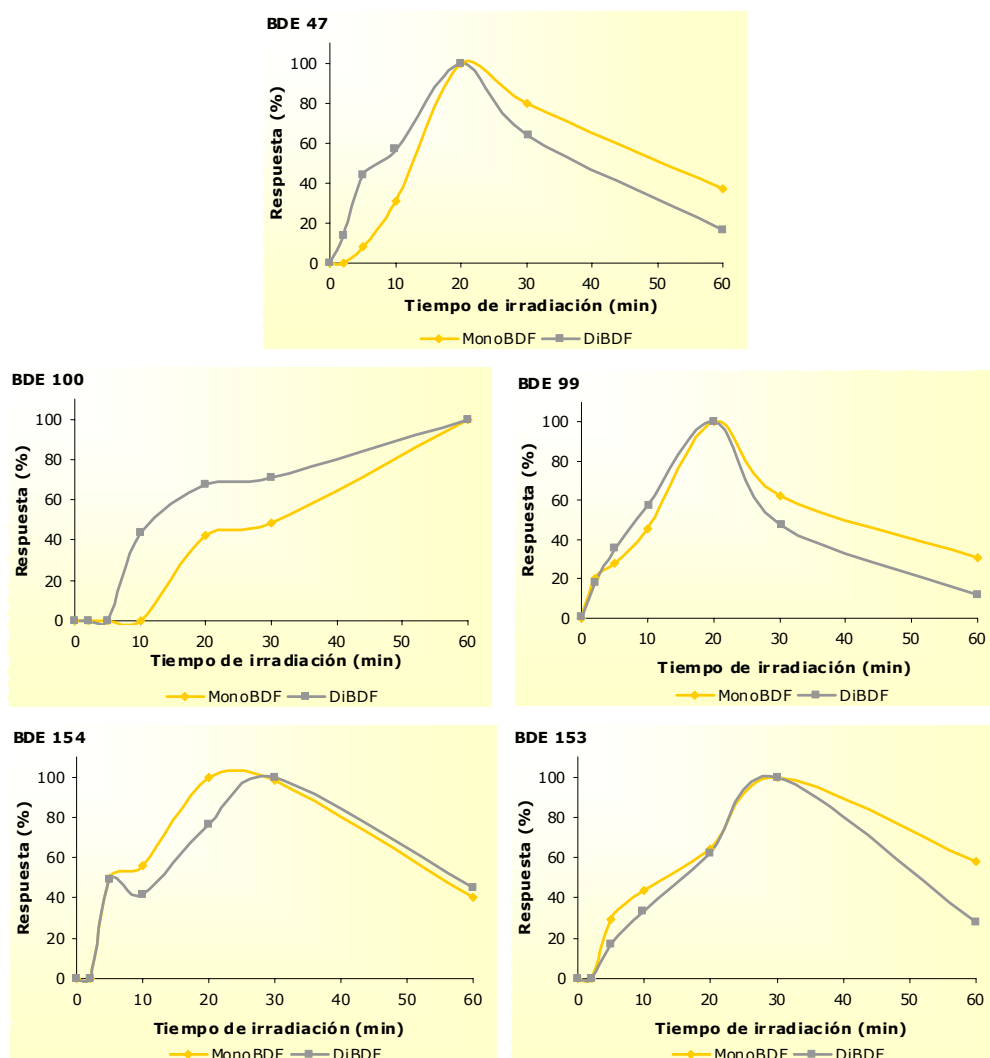


Figura IV.3.25. Cinéticas los PBDFs obtenidos como fotoproductos en la foto-SPME de los BDEs estudiados (Suntest).

3.6. FOTO-SPME Y FOTODEGRADACIÓN ACUOSA CON LUZ SOLAR NATURAL DEL BDE 47.

La fotodegradación del BDE 47 ha sido estudiada empleando como fuente de radiación **luz solar natural** mediante **foto-SPME** y **fotodegradación acuosa**. La fibra de PDMS o la disolución acuosa en su caso, ha sido expuesta a la luz solar durante 20 horas en dos días consecutivos, transcurrido ese tiempo se ha procedido al análisis mediante GC-MS. En este caso también se han llevado a cabo experimentos control en idénticas condiciones, pero protegiendo la fibra o la disolución de la luz del sol (test de oscuridad). La figura IV.3.26 muestra los fotoproductos formados en la fibra y en el agua.

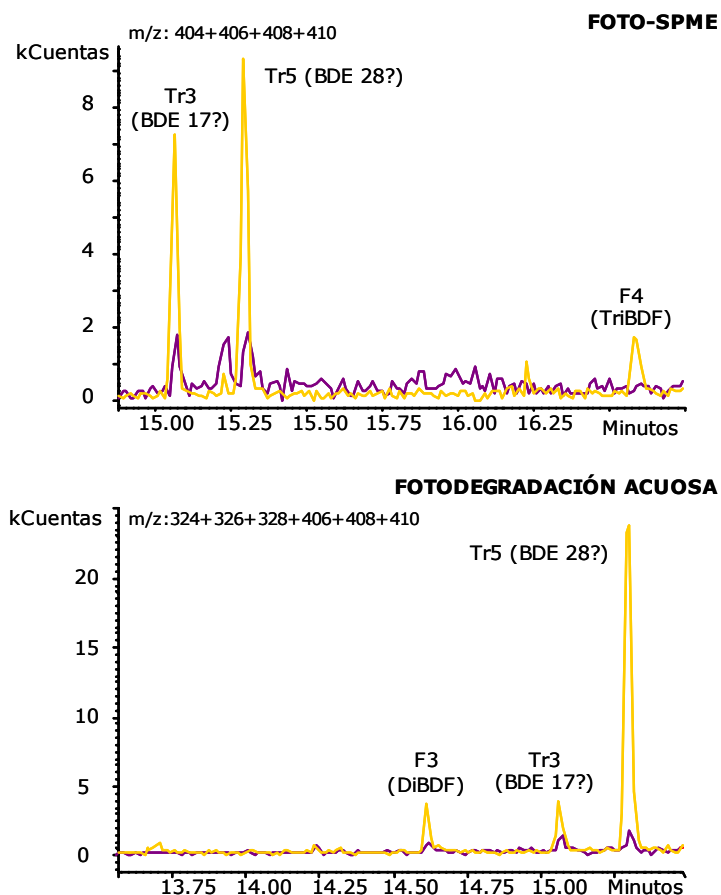


Figura IV.3.26. Cromatogramas obtenidos en la foto-SPME y fotodegradación acuosa del BDE 47, sin exposición solar (línea violeta) y después de 20 horas de irradiación solar (línea amarilla).

Después de **20 horas de exposición solar directa**, la concentración de BDE 47 se redujo en un 11% en los experimentos de foto-SPME y casi un 24% en las pruebas de fotodegradación acuosa. Esta **disminución de la respuesta analítica** es la primera evidencia de la degradación fotoquímica del BDE 47 por la luz del sol. La confirmación de esta evidencia es la presencia de algunos **fotoproductos** de este PBDE, en la fibra o en el agua, después de las 20 horas de irradiación solar. En los dos casos se han generado los **dos triBDEs** que ya habían sido identificados en los experimentos anteriores, mientras que en la foto-SPME se obtiene además un **triBDF** y en agua un **diBDF**.

3.7. CONCLUSIONES.

La **foto-SPME** es una técnica que puede emplearse con independencia de la fuente de radiación utilizada. Se ha mostrado que los resultados obtenidos empleando un simulador de luz solar son muy similares a los obtenidos cuando se emplea radiación UV, lo que confirma la utilidad de la realización de estudios preliminares en el laboratorio usando esta fuente de radiación cuando no se dispone de un simulador de luz solar. Por otro lado, estos resultados mediante irradiación de la fibra son, también, muy similares a los obtenidos cuando la fotodegradación se produce en el agua.

Además la **foto-SPME puede aplicarse** cuando se quiere estudiar el **comportamiento fotoquímico** de los BDEs empleando **luz solar natural** como fuente de radiación.

Se han detectado hasta treinta y cuatro fotoproductos mediante foto-SPME de los cinco PBDEs estudiados y se han propuesto las rutas de fotodebromación de estos compuestos. Cuatro de estos fotoproductos se han identificado como PBDFs, y se forman tanto en la fibra como en el agua. En las pruebas de fotodegradación acuosa de esos treinta y cuatro fotoproductos, se han encontrado veinticinco, lo que de nuevo, pone de manifiesto las ventajas del uso de la foto-SPME para estudiar el comportamiento fotoquímico de, hasta ahora, dos clases de contaminantes orgánicos persistentes: pesticidas y retardantes de llama.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M. Polo, G. Gómez-Noya, J. B. Quintana, M. Llompart, C. García-Jares, R. Cela. Development of a solid-phase microextraction gas chromatography/tandem mass spectrometry method for polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in water samples. *Analytical Chemistry*, 76 (2004) 1054-1062.
- [2] P. H. Peterman, C. E. Horazio, K. P. Feltz. Sunlight photolysis of 39 mono-hepta PBDE congeners in lipid. *Organohalogen Compounds*, 63 (2003) 357-360.
- [3] J. Eriksson, N. Green, G. Marsh, A. Bergman. Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water. *Environmental Science and Technology*, 38 (2004) 3119-3125.
- [4] W.-U. Palm, R. Kopetzky, W. Sossinka, W. Ruck, C. Zetzsch. Photochemical reactions of brominated diphenyl ethers in organic solvents and adsorbed on silicon dioxide in aqueous suspension. *Organohalogen Compounds*, 66 (2004) 2269-2274.
- [5] **CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology**, Photochemical C-X. Bond cleavage in Arenes. N. J. Bunce. Ed. P.-S. Song, CRC Press, Boca Ratón (1995) 1181.
- [6] S. Sakai, J. Watanabe, Y. Honda, H. Takatsuki, I. Aoki, M. Futamatsu, K. Shiozaki. Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere*, 42 (2001) 519-531.
- [7] S. Rupp, J. W. Metzger. Brominated-chlorinated diphenyl ethers formed by thermolysis of polybrominated diphenyl ethers at low temperatures. *Chemosphere*, 60 (2005) 1644-1651.
- [8] I. Watanabe, R. Tatsukawa. Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sunlight. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 39 (1987) 953-959.
- [9] S. Rayne, P. Wan, M. Ikonou. Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether (BDE 153). *Environment International*, 32 (2006) 575-585.
- [10] J. Hagberg, H. Olsman, B. van Bavel, M. Engwall, G. Lindström. Chemical and toxicological characterization of PBDFs from photolytic decomposition of decaBDE in toluene. *Environment International*, 32 (2006) 851-857.
- [11] Y.-S. Keum y Q. X. Li. Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by zerovalent iron. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 2280-2286.
- [12] P. Korytár, A. Covaci, J. de Boer, A. Gelbin, U. A. Th. Brinkman. Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven capillary gas chromatographic columns. *Journal of chromatography A*, 1065 (2005) 239-249.

-
- [13] S. Rayne, M. G. Ikonou. Predicting gas chromatographic retention times for the 209 polybrominated diphenyl ether congeners. *Journal of chromatography A*, 1016 (2003) 235-248.
- [14] Y. Wang, A. Li, H. Liu, Q. Zhang, W. Ma, W. Song, G. Jiang. Development of a quantitative structure gas chromatographic relative retention time models on seven stationary phases for 209 polybrominated diphenyl ether congeners. *Journal of Chromatography A*, 1103 (2006) 314-328.
- [15] M. Lores, M. Llompart, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela. On-fibre photodegradation studies of polychlorinated biphenyls using SPME-GC-MS-MS: a new approach. *Chemosphere*, 47 (2002) 607-615.
- [16] S. Rayne, P. Wan, M. Ikonou. Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether (BDE 153). *Environment International*, 32 (2006) 575-585.

4. FOTODEGRADACIÓN DE FRAGANCIAS SINTÉTICAS.

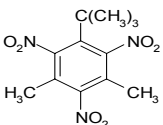
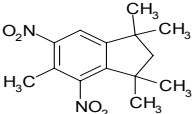
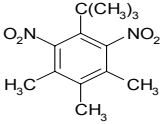
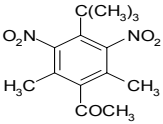
4.1. NITROMUSKS.	241
4.1.1. PRUEBAS PREVIAS.	241
4.1.2. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN: FOTO-SPME vs FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.	242
4.1.3. IDENTIFICACIÓN DE FOTOPRODUCTOS.	245
4.1.4. CINÉTICAS DE FOTOFORMACIÓN-FOTODEGRADACIÓN DE LOS FOTOPRODUCTOS.	249
4.2. MUSKS POCÍCLICAS.	250
4.2.1. PRUEBAS PREVIAS.	250
4.2.2. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN: FOTO-SPME vs FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.	251
4.2.3. IDENTIFICACIÓN DE FOTOPRODUCTOS.	252
4.3. CONCLUSIONES.	255
ESPECTROS DE MASAS	256
BIBLIOGRAFÍA	266

4. FOTODEGRADACIÓN DE FRAGANCIAS SINTÉTICAS.

4.1. NITROMUSKS.

Este trabajo constituye una contribución muy importante al conocimiento del comportamiento fotoquímico de las nitromusks puesto que existen muy pocos trabajos sobre la fotodegradación de esta familia de fragancias sintéticas. Al igual que en los estudios llevados a cabo con otros compuestos, se han establecido las cinéticas de fotodegradación de cada una de las cuatro fragancias estudiadas (tabla IV.4.1) y las identidades de los fotoproductos formados a partir de ellas.

Tabla IV.4.1. Estructuras químicas, tiempos de retención e iones característicos de las nitro musks estudiadas.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Estructura química	Iones de identificación
Xylene	14.50		<u>282</u> ,265,283
Moskene	14.67		<u>263</u> ,264,261
Tibetene	15.02		<u>251</u> ,252,115
Ketone	15.27		<u>279</u> ,191,280

4.1.1. PRUEBAS PREVIAS.

Aunque con el uso de los otros recubrimientos poliméricos de SPME se obtendría una mejor eficacia de extracción [1], todos los estudios realizados anteriormente con diferentes compuestos

han dado como resultado que la fotodegradación sólo se produce de un modo significativo, cuando se emplea la fibra de PDMS. De modo que para estudiar el comportamiento fotoquímico de esta clase de compuestos orgánicos se usará este tipo de recubrimiento.

Los resultados de los **tests oscuro y térmico** se muestran en la figura IV.4.1. Puede verse que la reducción de la respuesta analítica de todas las fragancias estudiadas sólo sucede en las pruebas en las que la fibra es irradiada, lo que demuestra la fotodegradación de estos compuestos, permaneciendo en la fibra menos del 40% de la cantidad inicial después de 30 minutos de exposición UV. El paso siguiente es establecer las cinéticas de fotodegradación de las nitromuks así como, a través de la identificación de los fotoproductos, determinar sus rutas de fotodegradación.

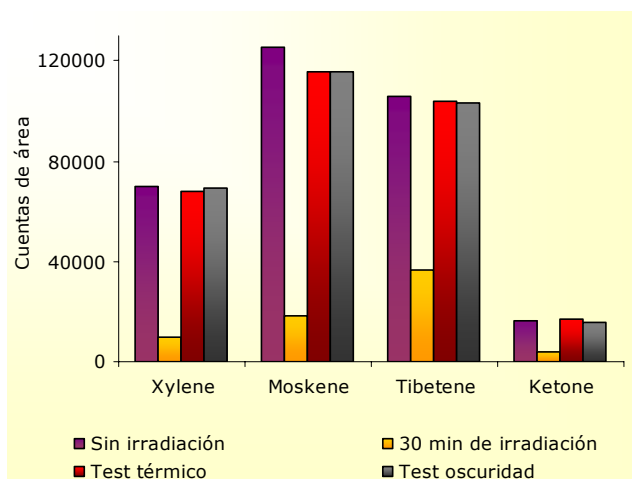


Figura IV.4.1. Tests de oscuridad y térmico de las nitromuks.

4.1.2. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN: FOTO-SPME vs FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.

Se ha estudiado la influencia del tiempo de irradiación UV, de la fibra (foto-SPME) o de la disolución acuosa, en el área de pico para cada compuesto. Estos estudios se han realizado a dos niveles de concentración, un nivel alto de 20 ng/mL y un nivel bajo de 1 ng/mL.

En la figura IV.4.2 se muestran solapados los cromatogramas desglosados por ion, obtenidos en las pruebas de foto-SPME, de una disolución de 20 ng/mL de concentración, en el control y cuando el tiempo de exposición UV de la fibra es de 5 y 60 minutos.

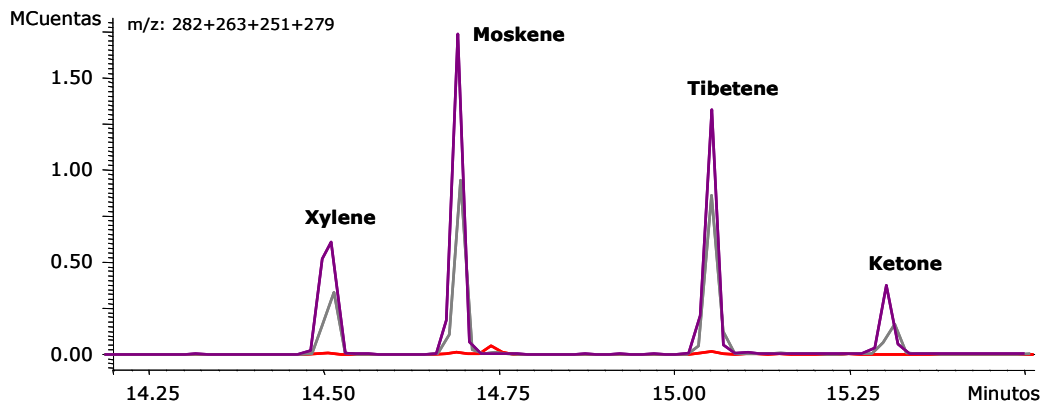


Figura IV.4.2. Cromatogramas obtenidos en la foto-SPME de las cuatro nitromusks, sin irradiación (línea violeta), 5 min (línea gris) y 60 min (línea roja) de irradiación UV (20 ng/mL).

Las cuatro nitromusks muestran un comportamiento similar. Los resultados obtenidos en la foto-SPME y en la fotodegradación acuosa de estas cuatro fragancias se muestran en la tabla IV.4.2.

Las **constantes de velocidad** y los **tiempos de vida media** calculados a partir de los resultados obtenidos para los dos niveles de concentración se muestran en la tabla IV.4.3. En esta tabla también se incluyen los **órdenes de reacción** calculados por el "método de comparación de tiempos de vida media", obteniéndose en todos los casos **valores cercanos a la unidad**.

Las reacciones fotoquímicas de las cuatro nitromusks estudiadas, tanto en medio acuoso como en la fibra, siguen **cinéticas de primer orden** en las condiciones estudiadas, por lo que el descenso de la concentración inicial de las mismas es una función exponencial del tiempo de irradiación UV.

Las **constantes aparentes de velocidad** fueron similares independientemente de la concentración inicial, tal y como sucede en las reacción que siguen cinéticas de primer orden. Estas constantes son del orden de 10^{-2} min^{-1} para los experimentos de foto-SPME y de 10^{-1} min^{-1} en la fotodegradación en agua, lo que sugiere que la cinética de transformación es aproximadamente un orden de magnitud más rápida en agua que en la fibra.

Los **tiempos de vida media** se encuentran aproximadamente, entre 8 y 25 minutos en la fibra y entre 4 y 10 minutos en el agua. Butte y colab. [2] ya habían calculado los tiempos de vida media para estos compuestos en agua, y son del mismo orden que los obtenidos en este trabajo. Cuando se añade peróxido de hidrógeno al medio, para que actúe como agente oxidante

combinado con radiación UV [3], las constantes de velocidad de fotodegradación son dos o tres órdenes de magnitud mayores.

Tabla IV.4.2. Porcentajes de compuesto no fotodegradado frente al tiempo de exposición UV.

Compuesto	Tiempo de irradiación UV (min)	Foto-SPME Respuesta (%)		Fotodegradación acuosa Respuesta (%)	
		1 ng/mL	20 ng/mL	1 ng/mL	20 ng/mL
Xylene	0	100	100	100	100
	5	62	63	35	44
	10	50	44	15	10
	20^a	-	-	<1	1.7
	30	13	20	<1	1
	60	6	4	<1	<1
Moskene	0	100	100	100	100
	5	69	67	50	55
	10	51	45	25	21
	20^a	-	-	<1	4
	30	23	22	<1	1
	60	9	6	<1	1
Tibetene	0	100	100	100	100
	5	67	76	65	66
	10	60	61	40	51
	20^a	-	-	10	18
	30	31	37	8	8
	60	17	13	1	2
Ketone	0	100	100	100	100
	5	71	75	42	50
	10	67	60	22	15
	20^a	-	-	3	3
	30	32	35	<1	1
	60	13	15	<1	<1

^aEste tiempo no ha sido evaluado en las pruebas de foto-SPME.

Tabla IV.4.3. Valores experimentales de las constantes de velocidad, tiempos de vida media y órdenes de reacción (n) para las nitro musks estudiadas.

Compuesto	Valores calculados	Foto-SPME		Fotodegradación acuosa	
		1 ng/mL	20 ng/mL	1 ng/mL	20 ng/mL
Xylene	k (min^{-1})	0.093	0.082	0.190	0.169
	$t_{1/2}$ (min)	10.0	8.5	3.6	4.1
	r	0.965	0.997	0.997	0.998
	n	1.05		0.96	
Moskene	k (min^{-1})	0.067	0.077	0.140	0.118
	$t_{1/2}$ (min)	10.3	9.0	5.0	5.9
	r	0.998	0.995	0.999	0.996
	n	1.04		0.95	
Tibetene	k (min^{-1})	0.029	0.028	0.088	0.072
	$t_{1/2}$ (min)	23.7	24.6	7.9	9.7
	r	0.986	0.989	0.991	0.999
	n	0.99		0.93	
Ketone	k (min^{-1})	0.043	0.045	0.177	0.140
	$t_{1/2}$ (min)	16.0	15.5	3.9	4.9
	r	0.992	0.996	0.998	0.997
	n	1.01		0.92	

4.1.3. IDENTIFICACIÓN DE FOTOPRODUCTOS.

Se han detectado **catorce fotoproductos** diferentes en la irradiación de la mezcla de nitromusks en fibra y en agua. La estructura química de ocho de estos fotoproductos ha sido elucidada a partir de sus espectros de masas y dos de ellos con la ayuda adicional de la bibliografía [4,5].

Para confirmar la procedencia de los fotoproductos se han realizado estudios individuales de fotodegradación en fibra y en agua. La tabla IV.4.4 muestra las características de identificación de los fotoproductos detectados así como el compuesto que los origina al fotodegradarse.

Tabla IV.4.4. Tiempos de retención e iones característicos de los fotoproductos obtenidos en ambos medios.

Clave	Tiempo de retención (min)	Iones de identificación	Xylene	Moskene	Tibetene	Ketone
P1	10.03	<u>218</u> ,172,157		+		
P2	10.88	<u>236</u> ,251,162			+	
P3	11.30	<u>215</u> ,187,170			+	
P4	11.75	<u>231</u> ,203,188			+	
P5	11.80	<u>233</u> ,216,248			+	
P6	12.18	<u>233</u> ,187,245			+	
P7	12.21	<u>234</u> ,188,173		+		
P8	12.27	<u>245</u> ,260,203		+		
P9	12.73	<u>219</u> ,234,173		+		
P10	12.83	<u>261</u> ,115,276				+
P11	13.00	<u>233</u> ,248,187			+	
P12	13.39	<u>233</u> ,187,262		+		
P13	13.65	<u>231</u> ,248,203			+	
P14	13.85	<u>262</u> ,279,172	+			

Sólo se detecta un fotoproducto (P14) procedente de la fotodegradación de **xylene**. P14 es la 3,3,5,7-tetrametil-4,6-dinitro-2-indolinona y es uno de los fotoproductos detectados por Zhao y Schwack [4] (en ciclohexano y en un soporte sólido) y por Butte y colab. [2] en agua. Procede de la fotociclación intramolecular de musk xylene, que se genera cuando un grupo nitro electrónicamente excitado ataca al grupo *tert*-butilo vecino. La estructura química de este compuesto y los cromatogramas que muestran su generación y degradación se muestran en la figura IV.4.3.

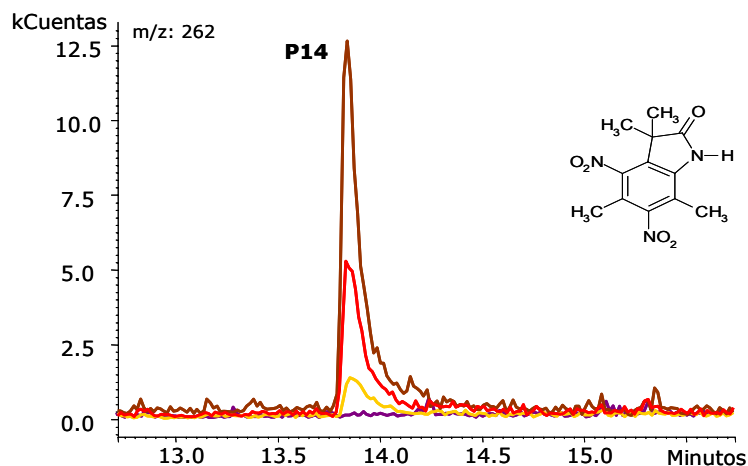


Figura IV.4.3. Estructura química y cromatogramas para P14 (fotoproducto del xylene) sin irradiación (línea violeta), 5 min. (línea gris) y 60 min. (línea roja) de irradiación UV.

En los estudios de fotodegradación de la musk **ketone** también se ha detectado únicamente un fotoproducto, P10. Este fotoproducto ha sido detectado por Zhao y Schwack [5] en ciclohexano e identificado como 7-acetil-4,4,6,8-tetrametil-5-nitro-4H-1,2-benzoxacina (figura IV.4.4). P10 se origina mediante un **reordenamiento nitro-nitrito**, seguido por la abstracción de un átomo de hidrógeno del grupo *tert*-butilo en posición *orto*, formándose así un anillo de seis miembros y, finalmente, la eliminación de una molécula de agua.

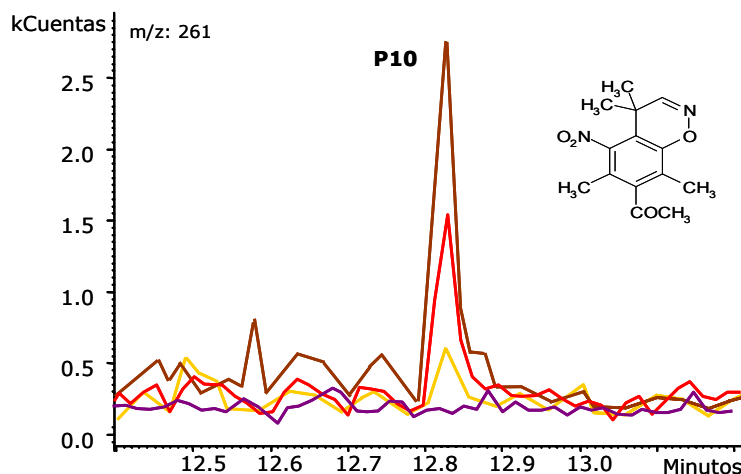


Figura IV.4.4. Estructura química y cromatogramas para P10 (fotoproducto de la ketone) sin irradiación (línea violeta), 5 min. (línea gris) y 60 min. (línea roja) de irradiación UV.

Hasta la fecha no hay estudios que contengan los mecanismos de fotodegradación de las musks moskene y tibetene. En este trabajo se han elucidado las estructuras de tres de los fotoproductos de musk **moskene** con ayuda de sus espectros de masas y se han propuesto los mecanismos de fotodegradación (figura IV.4.5) teniendo en cuenta los datos obtenidos por otros autores [4,5] para las musks xylene y ketone. El principal mecanismo de fotodegradación postulado es la **fotociclación**, reacción que da lugar a la formación de P8 y P12. P9 es un fotoproducto minoritario obtenido mediante **fotorreducción del grupo nitro** de musk moskene.

En cuanto a la musk **tibetene**, se han identificado claramente tres fotoproductos (P2, P5 y P11), que se obtienen mediante **fotociclación intramolecular** (figura IV.4.6).

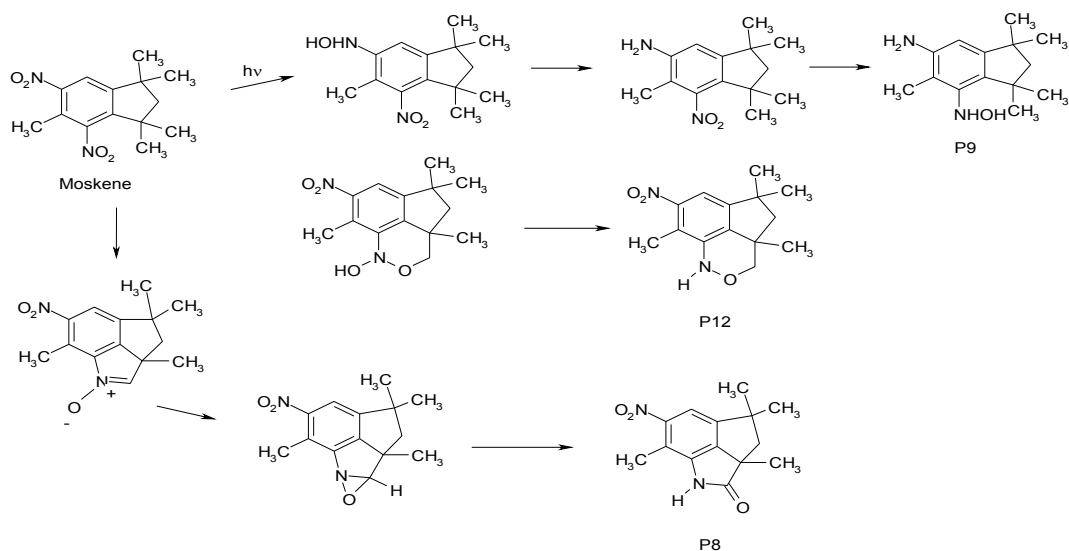


Figura IV.4.5. Mecanismos de fotodegradación propuestos para musk moskene.

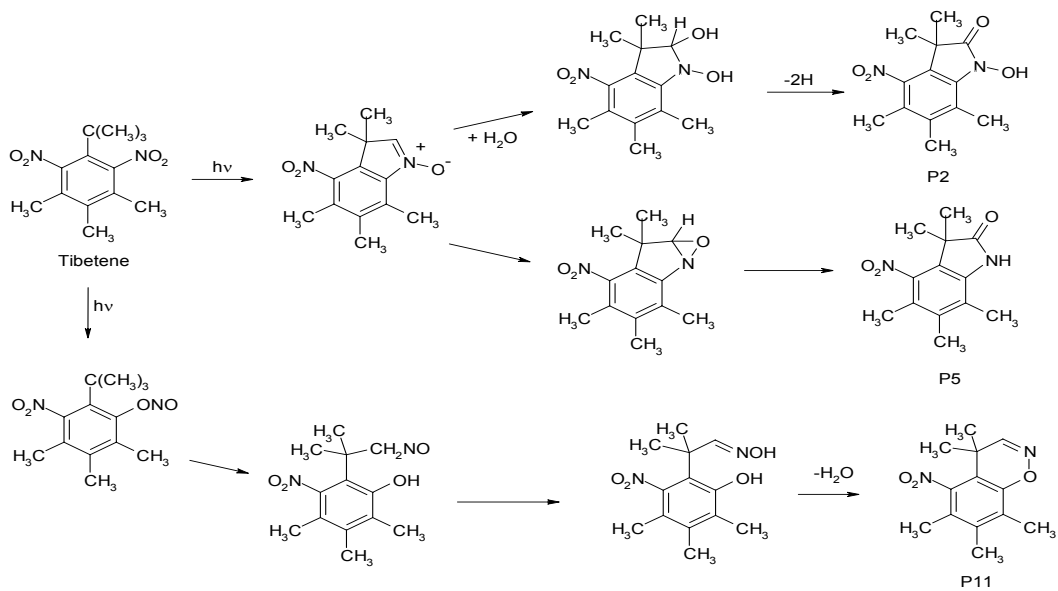


Figura IV.4.6. Mecanismos de fotodegradación propuestos para musk tibetene.

4.1.4. CINÉTICAS DE FOTOFORMACIÓN-FOTODEGRADACIÓN DE LOS FOTOPRODUCTOS.

La fotodegradación de las nitro musks estudiadas genera una serie de compuestos que también pueden reaccionar a través de diversos procesos fotoquímicos. La figura IV.4.7 muestra las respuestas (altura de pico cromatográfico) de algunos de estos fotoproductos obtenidas en función del tiempo de irradiación UV de la fibra de SPME.

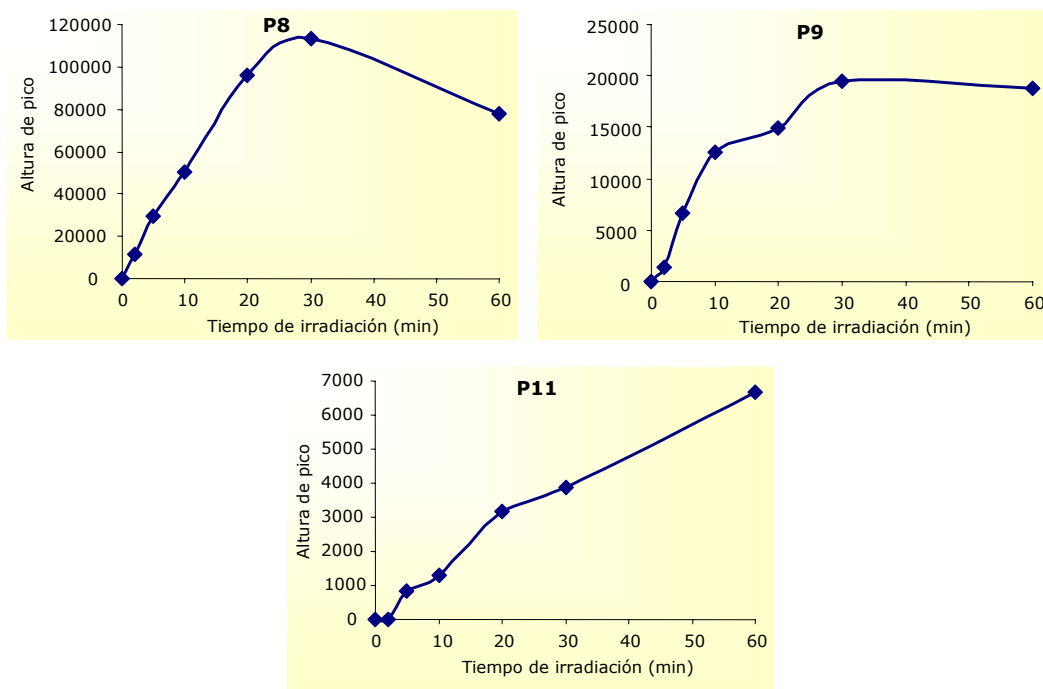


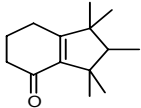
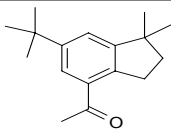
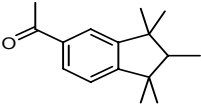
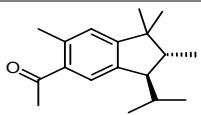
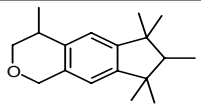
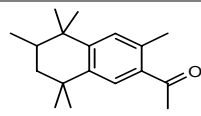
Figura IV.4.7. Curvas cinéticas de algunos fotoproductos de las nitromusks (foto-SPME).

Todos los fotoproductos han sido detectados incluso después de 60 minutos de irradiación UV. La mayoría de ellos alcanzan su máxima concentración cuando la fibra o la disolución se exponen a la radiación durante 20-30 minutos (por ejemplo, P8). Otros muestran una mayor estabilidad, como P9, o un incremento continuo de su respuesta con el tiempo de irradiación en el intervalo estudiado (P11), lo que es un resultado relevante a la hora de evaluar la persistencia medioambiental de las nitromusks y compuestos relacionados.

4.2. MUSKS POLICÍCLICAS.

Las fragancias estudiadas en este apartado se muestran en la tabla IV.4.5.

Tabla IV.4.5. Estructuras químicas, tiempos de retención e iones característicos de las musks policíclicas estudiadas.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Estructura química	Iones de identificación
Cashmeran	9.34		<u>163,191,206</u>
Celestolide	11.06		<u>229,173,244</u>
Phantolide	11.34		<u>229,244,187</u>
Traseolide	11.91		<u>215,173,258</u>
Galaxolide	11.99		<u>213,243,258</u>
Tonalide	12.07		<u>159,243,187</u>

4.2.1. PRUEBAS PREVIAS.

Los tests térmico y de oscuridad se han realizado con la fibra de PDMS empleando una disolución acuosa con una concentración de 20 ng/mL de cada musk. La figura IV.4.8 muestra los resultados obtenidos, representados como un porcentaje en área calculado dividiendo el área obtenida en cada prueba entre el área obtenida en las pruebas control (sin exponer la fibra a la radiación). Todas las **musks policíclicas sufren degradación fotoquímica**. Después de 30 minutos de irradiación UV de la fibra, permanece en ella una cantidad menor de un 10% de la

cantidad inicial de compuesto, excepto para galaxolide que parece tener mayor estabilidad fotoquímica, permaneciendo en la fibra aproximadamente un 40% de compuesto inicial. No existen pérdidas importantes de los analitos a través de otros procesos que no sean fotoquímicos, como volatilización o degradación térmica.

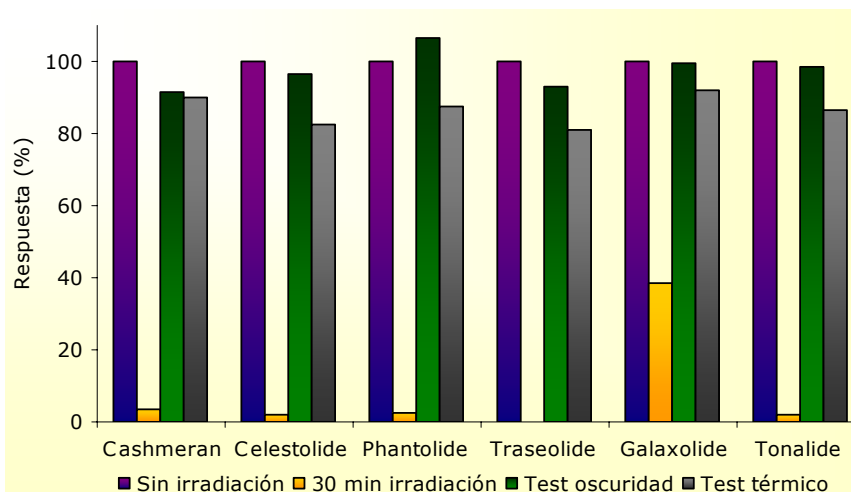


Figura IV.4.8. Comparación de los resultados obtenidos en las pruebas con irradiación UV, tests de oscuridad y térmico.

4.2.2. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN: FOTO-SPME vs FOTODEGRADACIÓN ACUOSA.

Las figuras IV.4.9 y IV.4.10 muestran las **cinéticas de fotodegradación** obtenidas para estos compuestos mediante **foto-SPME**. Celestolide, phantolide, traseolide y tonalide tienen estructuras similares (tabla IV.4.5), dos anillos unidos (uno de ellos aromático), un grupo acetilo ($-\text{COCH}_3$), y diferentes sustituyentes alquilo. Estas cuatro musks policíclicas muestran comportamientos cinéticos comparables. Después de 10 minutos de irradiación UV de la fibra, permanece en ella menos de un 10% de la cantidad inicial de compuesto. La degradación fotoquímica de cashmeran es más lenta (figura IV.4.9), pero más rápida que la correspondiente obtenida para galaxolide (figura IV.4.10).

Galaxolide parece tener la estructura química más estable de las musks estudiadas (tres anillos unidos, uno de ellos aromático, ver tabla IV.4.5) y presenta la velocidad de fotodegradación más lenta.

También se ha investigado la **fotodegradación en agua** para estos compuestos y, al igual que sucedía con las otras familias de compuestos estudiadas con anterioridad, las cinéticas de fotodegradación en agua son sólo ligeramente más rápidas que en fibra, mostrando en todos los casos comportamientos muy similares. También se ha estudiado la fotodegradación en fibra y en agua de una disolución con 1 ng/mL de las musks policíclicas, los resultados obtenidos son idénticos a los obtenidos con la disolución más concentrada.

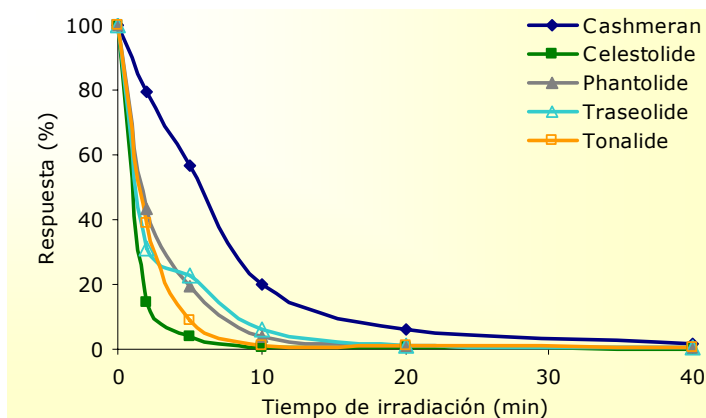


Figura IV.4.9. Cinéticas de fotodegradación en fibra de cinco de las seis musks policíclicas estudiadas.

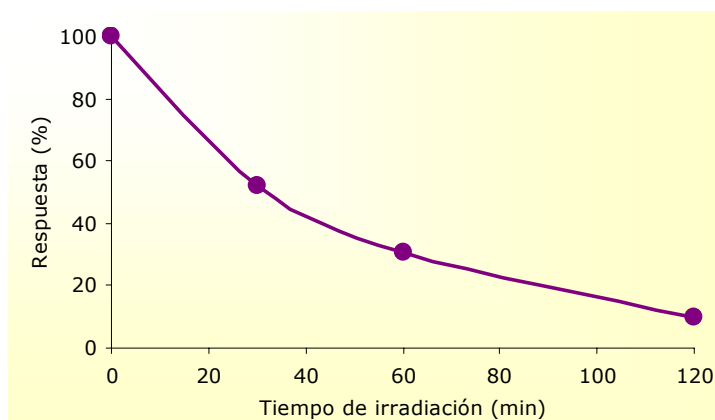


Figura IV.4.10. Cinética de fotodegradación en fibra de galaxolide.

4.2.3. IDENTIFICACIÓN DE FOTOPRODUCTOS.

La tabla IV.4.6 muestra el listado de los **fotoproductos** detectados mediante **foto-SPME para el nivel alto de concentración** (20 ng/mL), sus tiempos de retención cromatográfica y los iones de cuantificación (subrayados) e identificación.

Tabla IV.4.6. Identificación propuesta para los fotoproductos de las musks policíclicas (20 ng/mL).

Clave	Identificación propuesta	Tiempo retención (min)	Iones de identificación
Fotoproductos de cashmeran			
C1^{a,b}	1,1,2,3,3-Pentametil-4a,6,7,7a-tetrahidro 4(5H)indanona	9.74	<u>153</u> ,196,81
C2	1,1,2,3,3-Pentametil-4-indanona	10.16	<u>189</u> ,161,147
Fotoproductos de celestolide			
Ce1	6- <i>tert</i> -butil-4-etil-1,1-dimetilindano	10.71	<u>215</u> ,131,159
Ce2	6- <i>tert</i> -butil-2,2a,3,4-tetrahidro-4,4-dimetilciclopenta[<i>c,d</i>]inden-1-ona	11.02	<u>227</u> ,242,186
Ce3	α -metil-6- <i>tert</i> -butil-1,1-dimetil-4-indanometanol	11.59	<u>231</u> ,203,218
Ce4	No identificado	11.61	<u>241</u> ,256,199
Ce5	Ácido 6- <i>tert</i> -butil-1,1-dimetil-3-metileno-4-indan carboxílico	11.80	<u>230</u> ,215,173
Ce6^{a,b}	7- <i>tert</i> -butil-4,4-dimetil-3,3a,4,5-tetrahidro-1 <i>H</i> -ciclopenta[<i>d,e</i>]-2-benzopiran-1-ona	12.14	<u>243</u> ,258,244
Fotoproductos de phantolide			
P1	1-(6-Acetil-1,1,2,3,3,5-hexametilindan-5-il)etanol	11.88	<u>231</u> ,189,232
P2	3,5,6,7-Tetrahidro-5,5,6,7,7-pentametil-2 <i>H-s</i> -indacen-1-ona	12.03	<u>227</u> ,197,242
P3^a	6-Acetil-1,1,2,3,3-pentametilindano-5-carbaldehído	12.74	<u>215</u> ,258,259
P4	5-Etil-1,1,2,3,3,6-hexametilindano	12.92	<u>229</u> ,185,230
P5^a	6-(1-hidroximetil-1,1,2,3,3-pentametilindano-5-carbaldehído	12.94	<u>243</u> ,201,187
P6^{a,b,c}	3,5,5,6,7,7-Hexametil-(3 <i>H</i>)indan[5,6- <i>c</i>]furan-1-ona	13.15	<u>243</u> ,201,244
Fotoproductos de traseolide			
Tr1^{a,b}	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-3-Isopropil-1,1,2,6-tetrametilindano	10.28	<u>201</u> ,202,173
Tr2^a	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-3-Isopropil-1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2-trimetil- <i>s</i> -indaceno	11.01	<u>227</u> ,242,186
Tr3	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-(3-Isopropil-1,1,2,6-tetrametilindan-5-il)etanol	11.51	<u>243</u> ,213,288
Tr4^a	(6 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-7-Isopropil-3,5,6,7-hexahidro-5,5,6-trimetil-2 <i>H-s</i> -indacen-1-ona	11.62	<u>242</u> ,256,214
Tr5^{a,b}	(6 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-7-Isopropil-1,3-dihidro-1,5,5,6-tetrametil-indan[5,6- <i>c</i>]furano	12.13	<u>243</u> ,258,244
Tr6^{a,b,c}	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-3-Isopropil-2,3,7,8-tetrahidro-1,1,2-trimetilciclopenta[<i>g</i>]-2-benzopiran-1-ona	13.34	<u>201</u> ,272,273
Fotoproductos de galaxolide			
G1	5-Isopropilo-1,1,2,3,3,6-hexametilindano	11.50	<u>229</u> ,157,199
G2	3,5,5,6,7,7-Hexametil-3,5,6,7-tetrahidro-2 <i>H-s</i> -indacen-1-ona	12.29	<u>241</u> ,198,256
G3^a	6-Isopropil-1,1,2,3,3-pentametil-5-indanocarbaldehído	12.94	<u>201</u> ,243,187
G4	No identificado	13.04	<u>243</u> ,201,183
Fotoproductos de tonalide			
To1	6-Etilo-1,1,2,4,4,7-hexametil-tetralin	11.80	<u>229</u> ,173,187
To2^a	1-(5,6,7,8-Tetrahidro-3,5,5,6,8,8-hexametilnaftalen-2-ilo)etanol	11.84	<u>245</u> ,243,260
To3	2,3,5,6,7,8-Hexahidro-5,5,6,8,8-penta[<i>b</i>]naftalen-1-ona	12.79	<u>241</u> ,185,199
To4^{a,b,c}	6,7,8,9-Tetrahidro-6,6,8,9,9-pentametil-1 <i>H</i> -benzo[<i>g</i>]isocromen-4-ona	13.38	<u>229</u> ,185,173

^aFotoproductos que también han sido detectados en foto-SPME 1 ng/mL.

^bFotoproductos que también han sido detectados en los experimentos de fotodegradación en agua, 20 ng/mL.

^cFotoproductos también detectados en la fotodegradación acuosa 1 ng/mL.

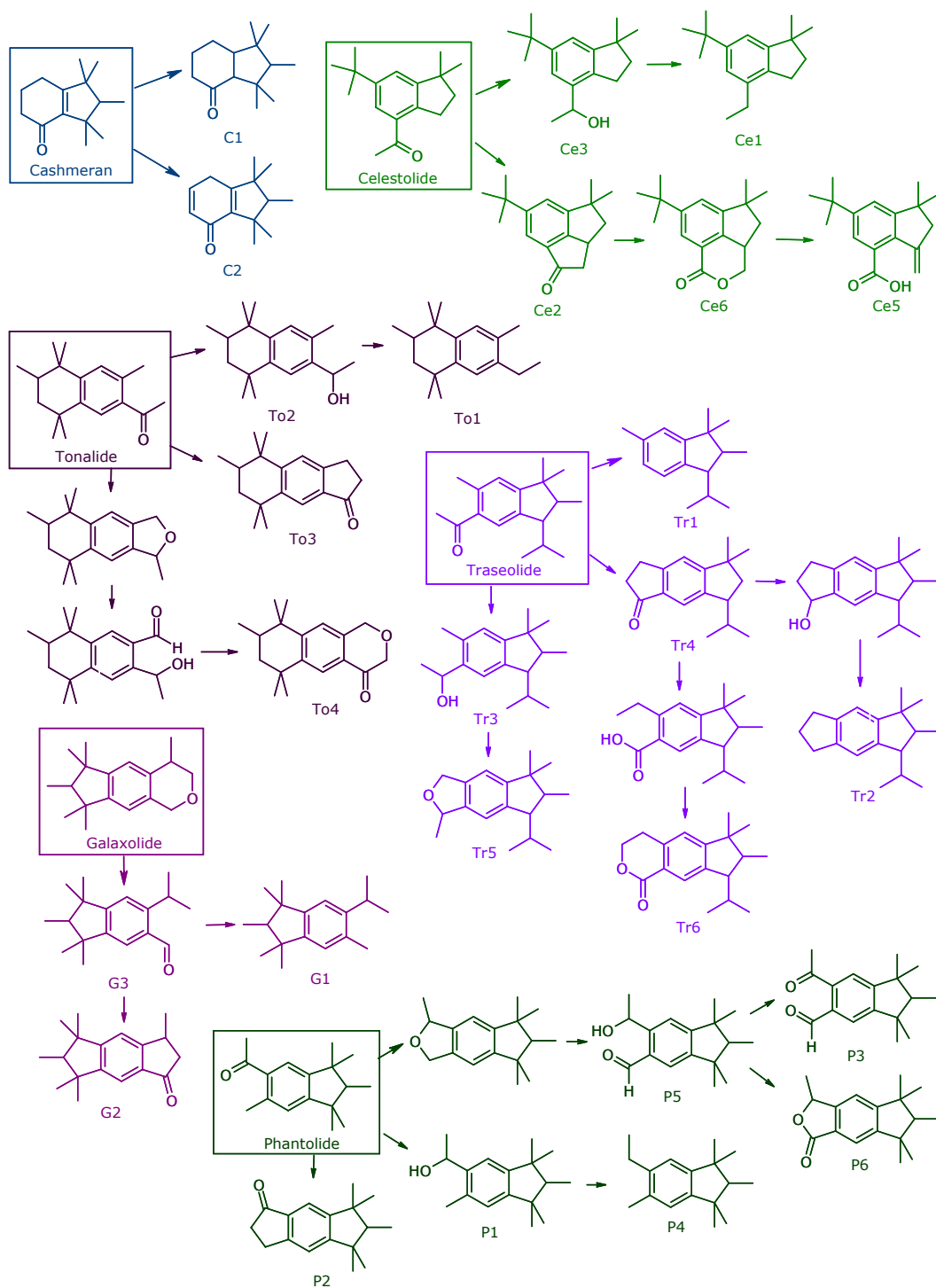


Figura IV.4.11. Mecanismos de fotodegradación postulados para las musks policíclicas estudiadas.

La figura IV.4.11 muestra los **mecanismos de fotodegradación propuestos** para esta familia de compuestos. La identificación propuesta se basa en el análisis minucioso de los espectros de masas de cada fotoproducto y de las posibles estructuras que pueden obtenerse a partir de cada compuesto padre. Algunos de estos fotoproductos no han sido detectados mediante foto-SPME al trabajar con el nivel bajo de concentración (1 ng/mL).

En los estudios de **fotodegradación acuosa**, sólo se han detectado seis fotoproductos en el nivel alto y tres cuando la concentración es de 1 ng/mL. Estos resultados, de nuevo, ponen de manifiesto las ventajas de realizar estudios de fotodegradación "en-fibra".

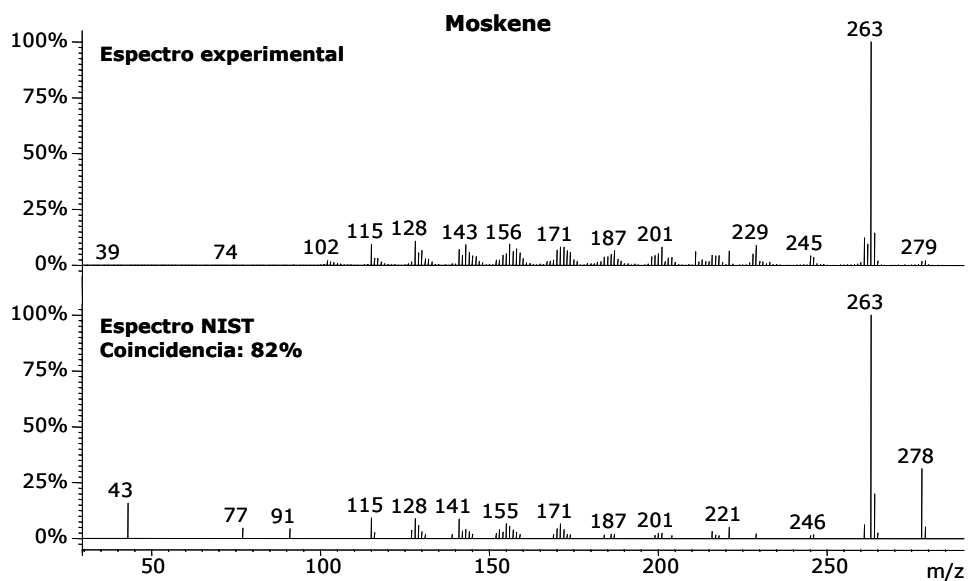
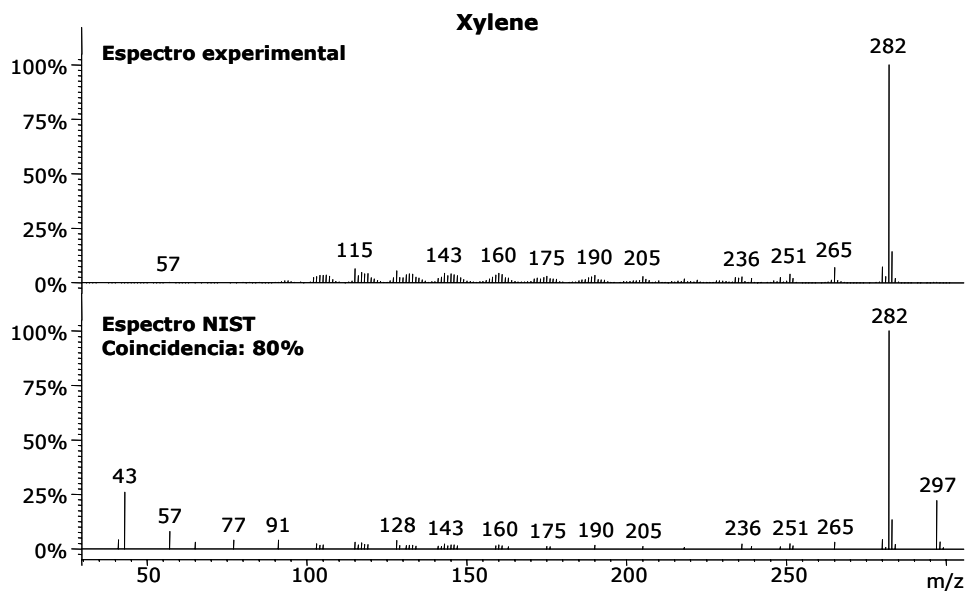
Hasta ahora y tras una profunda revisión bibliográfica, este es el primer trabajo que intenta caracterizar la fotoquímica de las musks policíclicas y en el que se establecen rutas de fotodegradación, todo ello gracias al empleo de la foto-SPME, que permite la detección de un número mayor de fotoproductos en comparación con los métodos tradicionales.

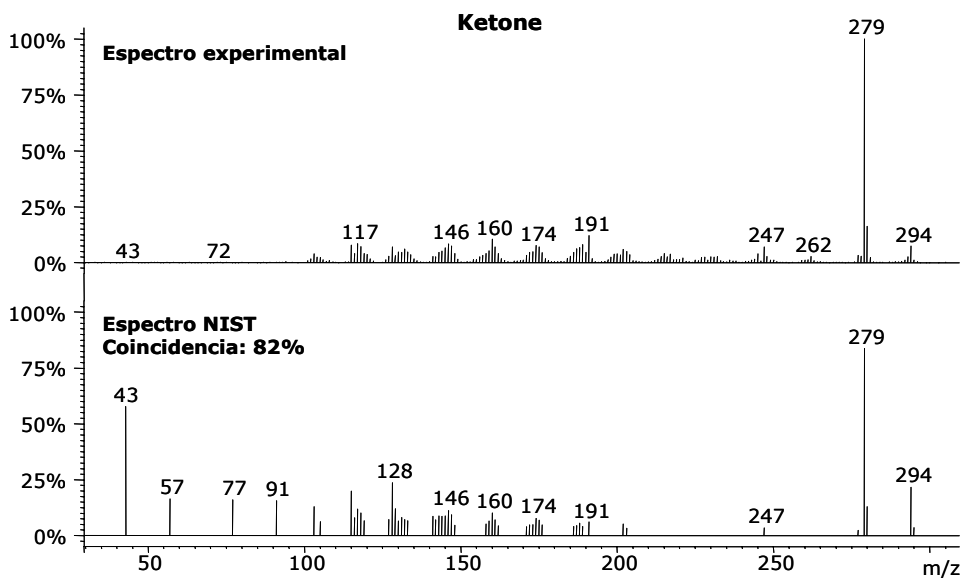
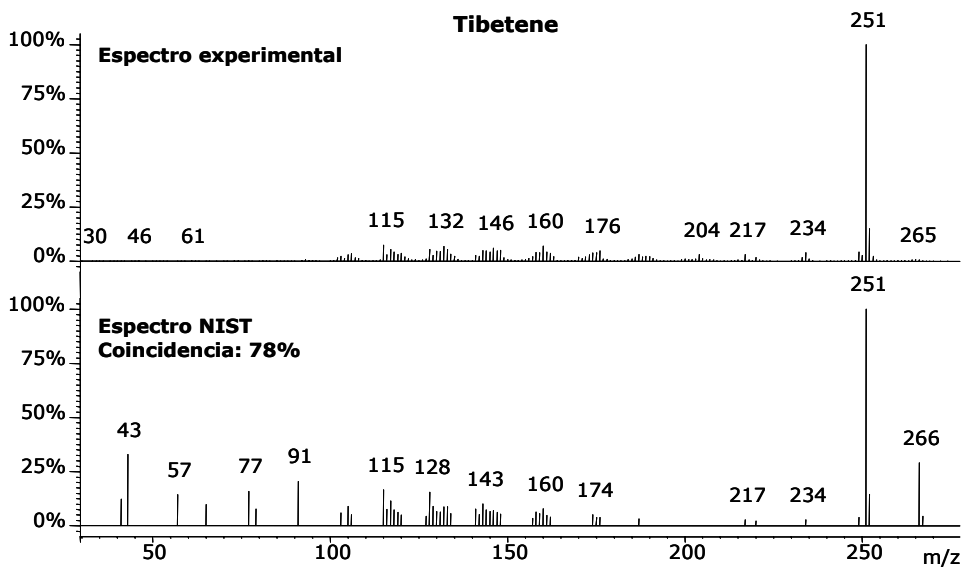
4.3. CONCLUSIONES.

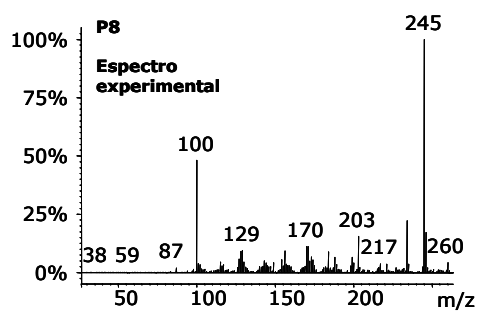
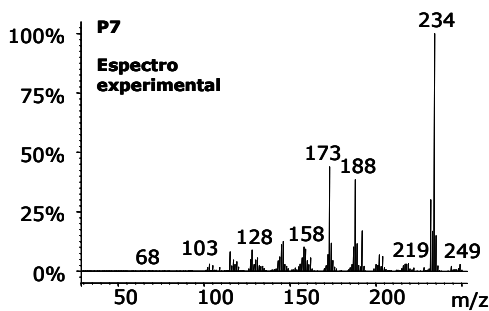
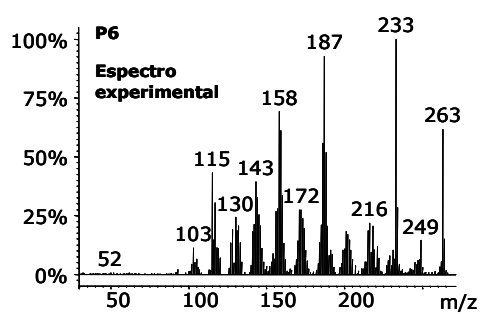
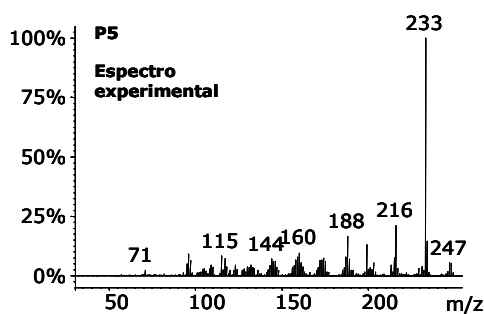
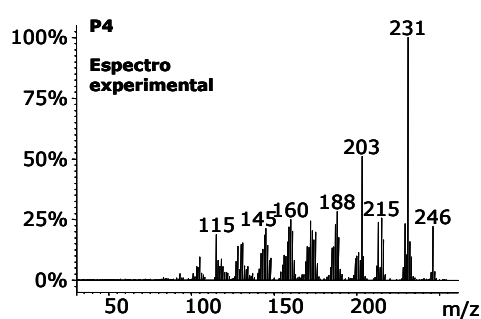
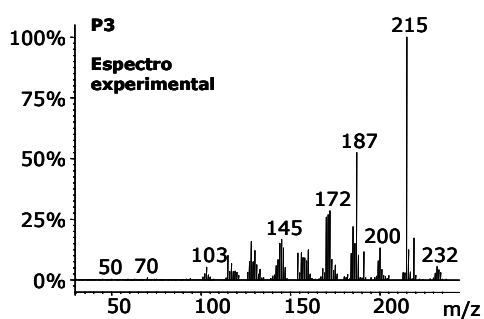
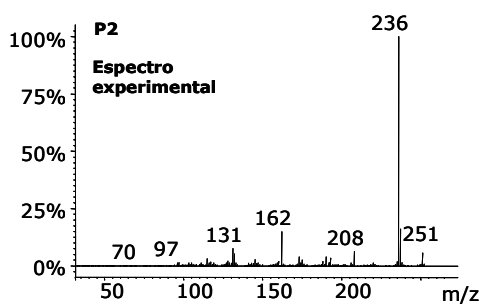
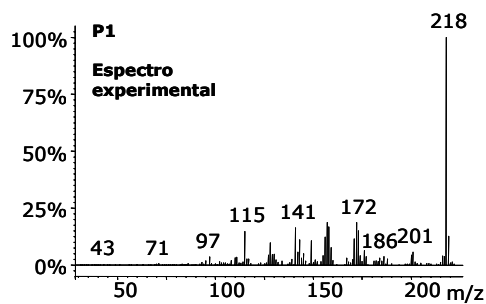
Se ha estudiado el comportamiento fotoquímico en fibra y en agua de dos familias de fragancias sintéticas: nitromusks y musks policíclicas. Las nitromusks se fotodegradan completamente después de 60 y 30 minutos de irradiación de la fibra y del agua, respectivamente, en las condiciones estudiadas. Después de 10 minutos de exposición UV, más del 90% de la cantidad inicial de las musks policíclicas se ha fotodegradado, con la excepción de galaxolide, que presenta una cinética más lenta y requiere una irradiación de 120 minutos.

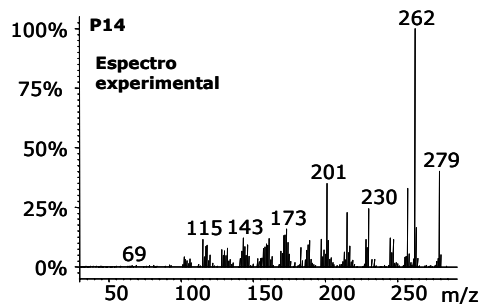
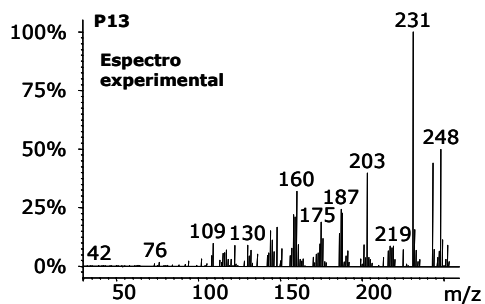
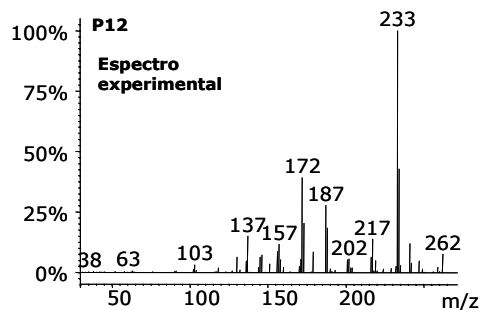
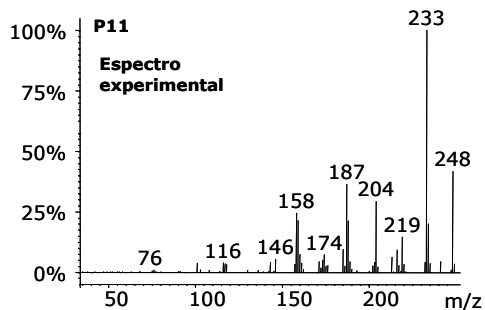
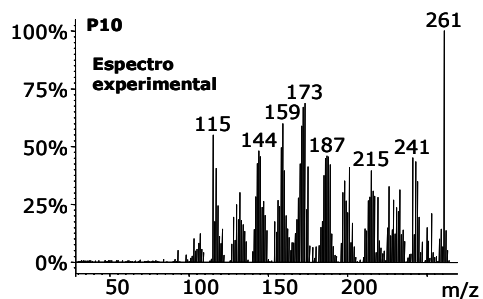
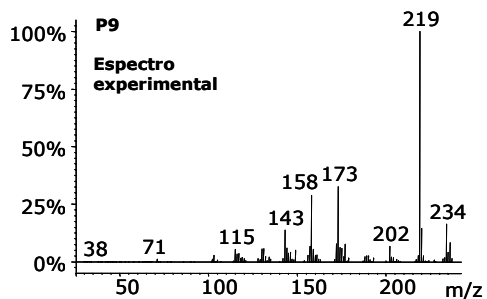
El uso de la fibra de SPME como soporte para la degradación fotoquímica de estos compuestos permite la generación "in-situ" de los fotoproductos y simplifica la monitorización del proceso de degradación. De este modo, se han detectado y se ha propuesto la identificación de cuarenta y dos fotoproductos y con esta información se han podido establecer las rutas de fotodegradación de las fragancias estudiadas.

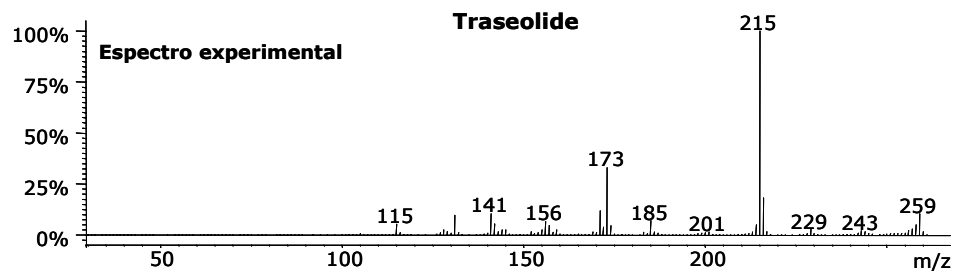
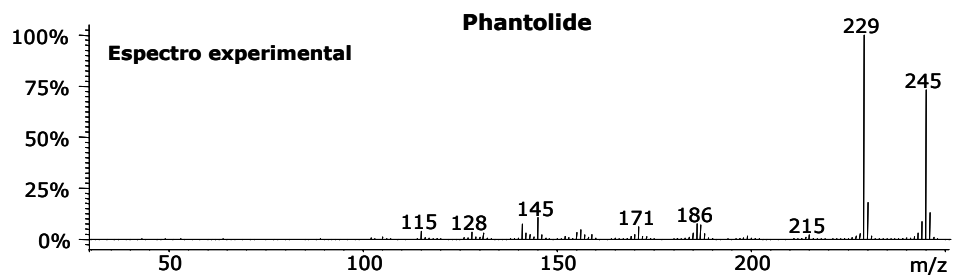
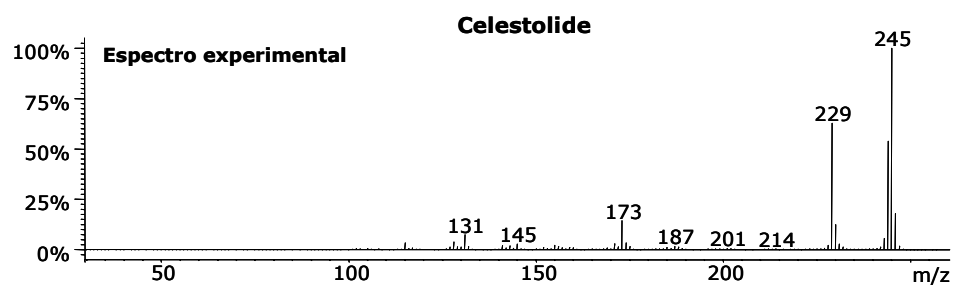
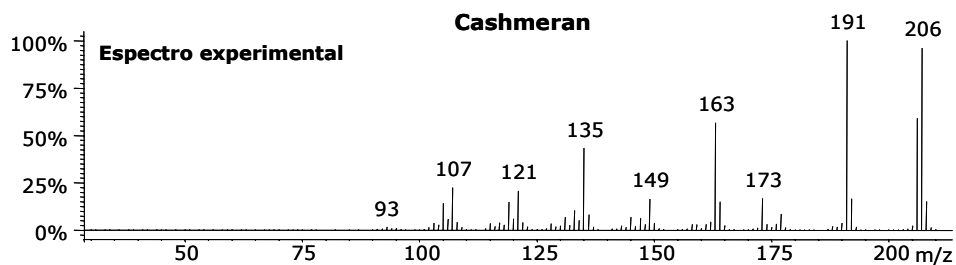
Hasta ahora, este trabajo representa el primer estudio de la fotodegradación de las musks policíclicas.

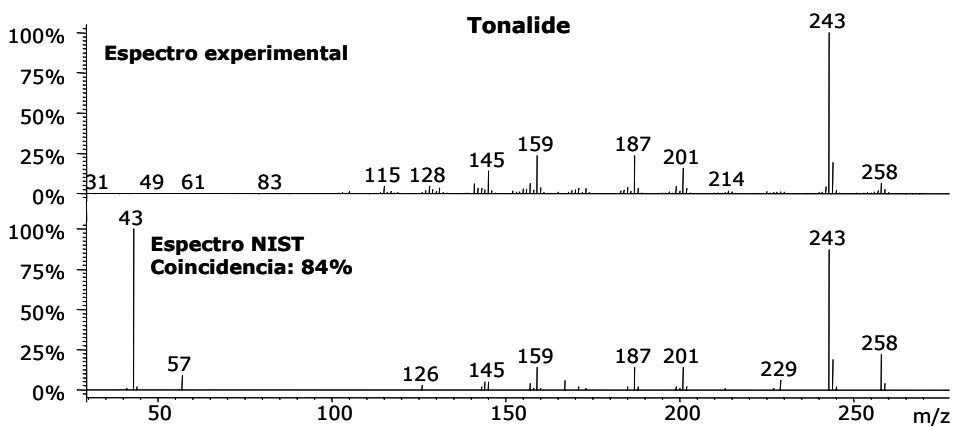
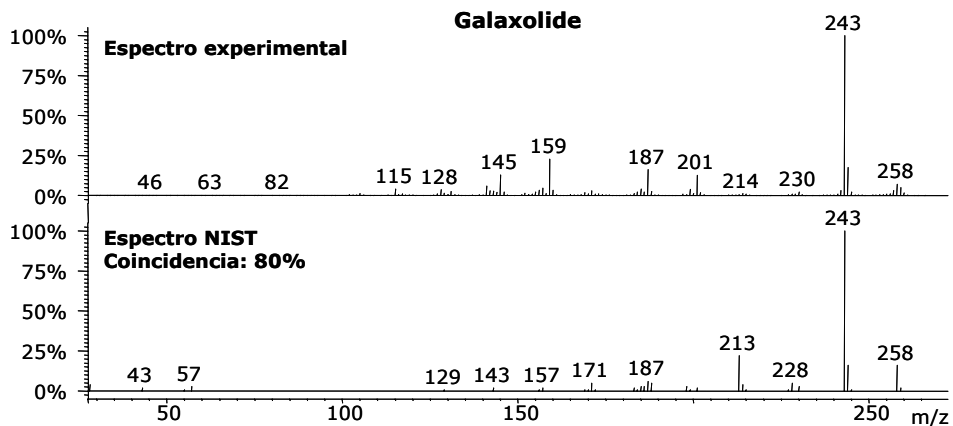
ESPECTROS DE MASAS.**NITROMUSKS.**



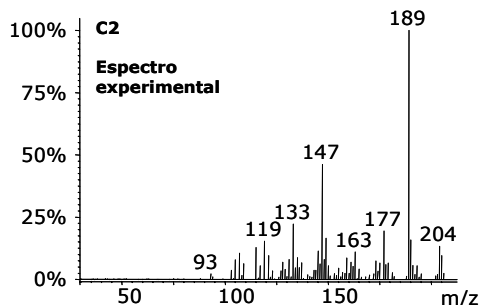
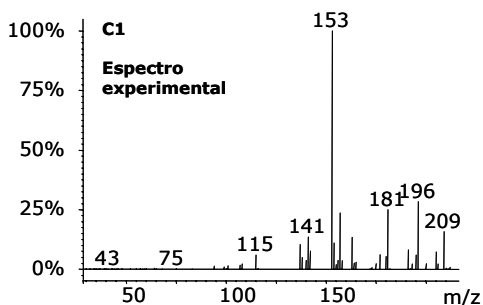
NITROMUSKS: FOTOPRODUCTOS.

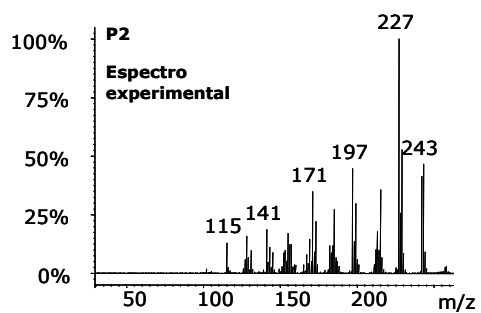
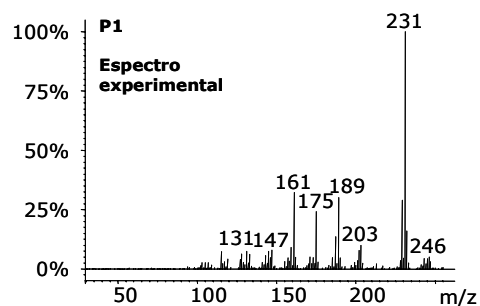
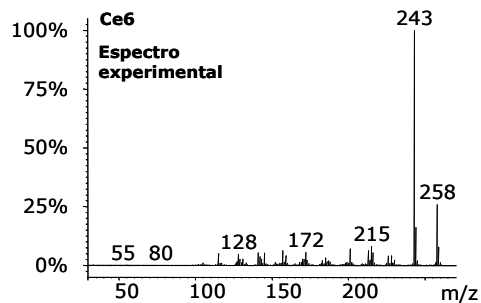
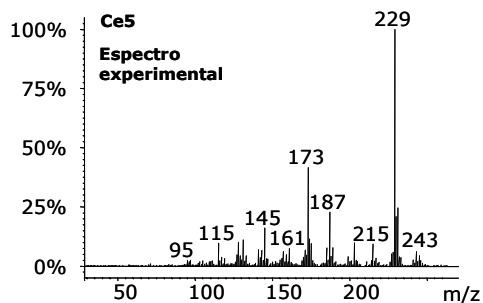
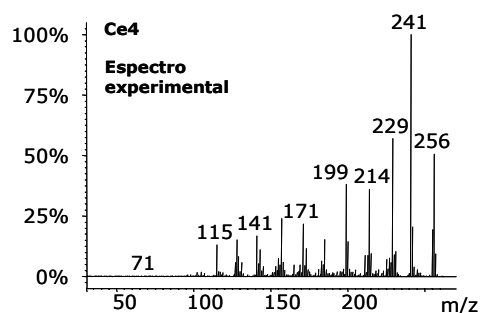
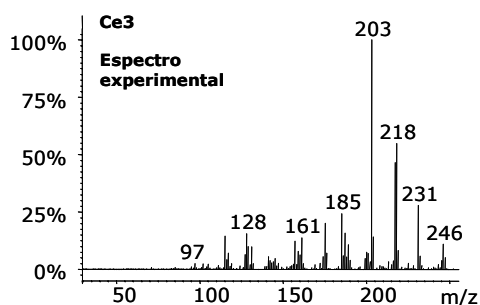
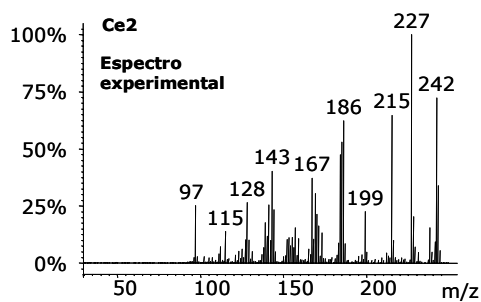
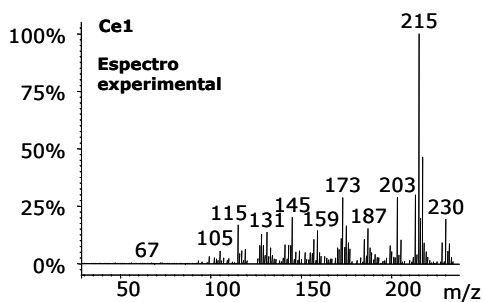


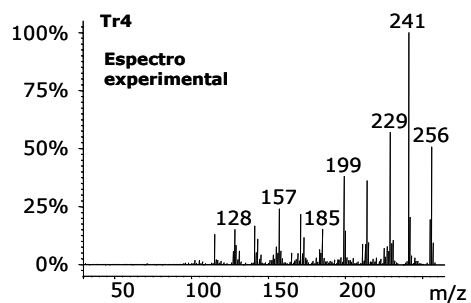
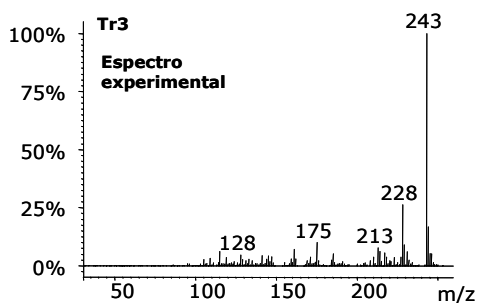
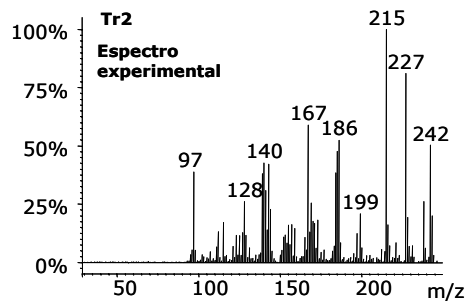
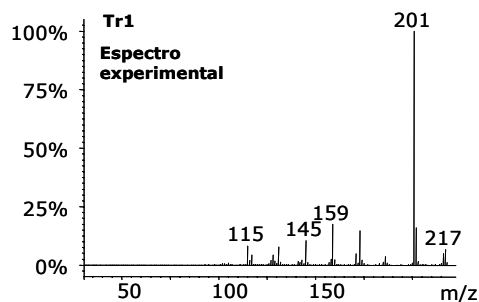
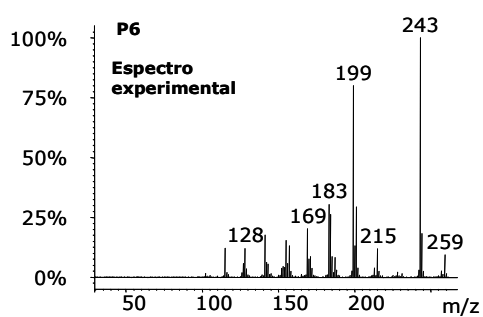
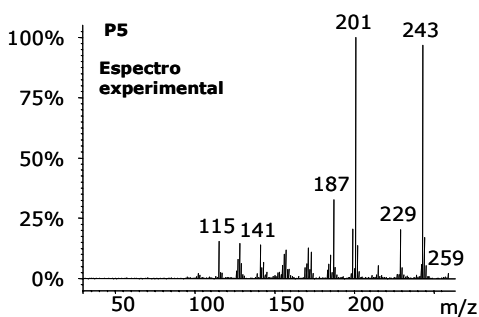
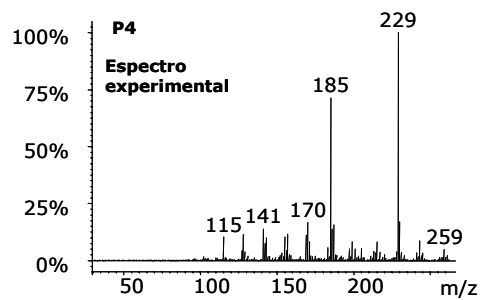
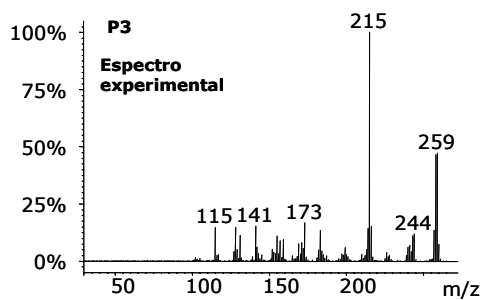
MUSKS POLICÍCLICAS.

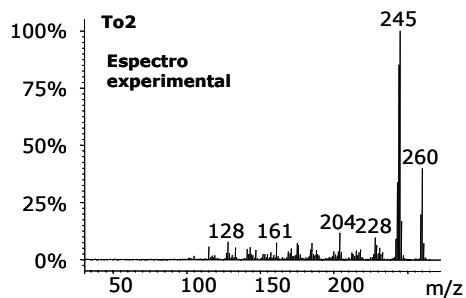
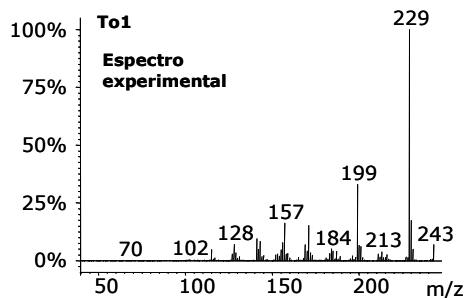
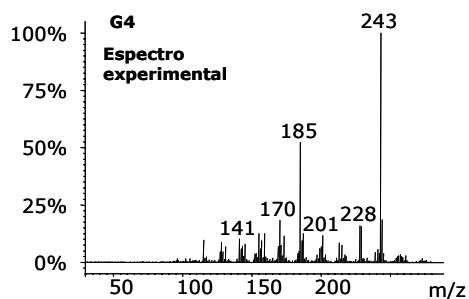
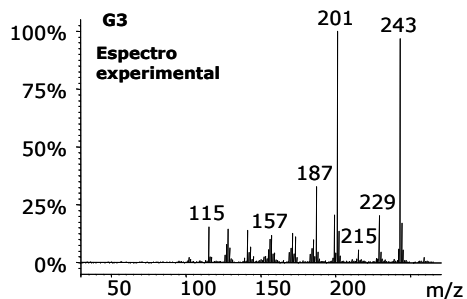
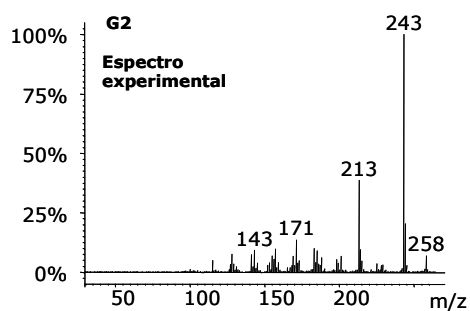
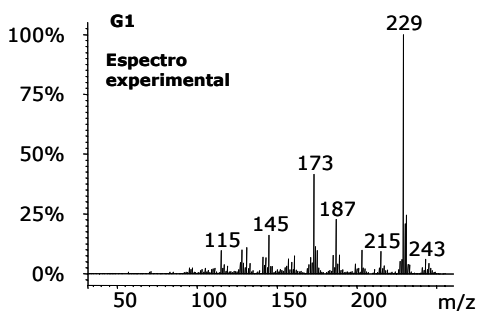
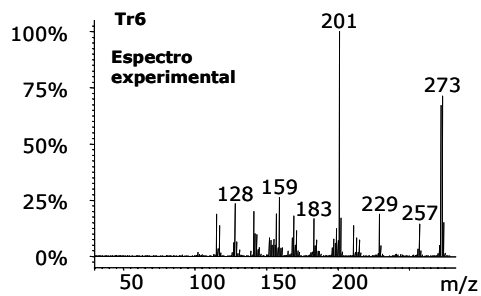
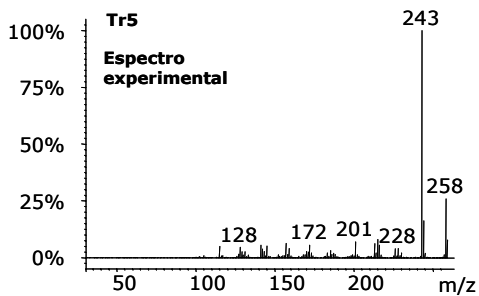


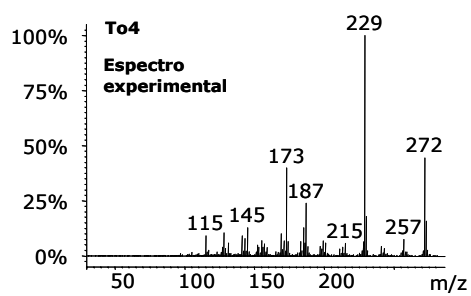
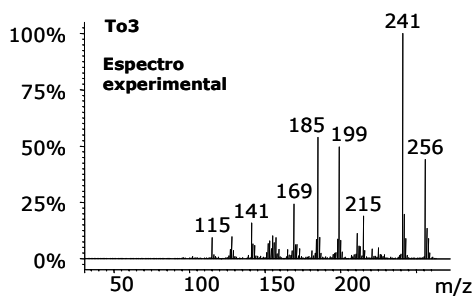
MUSKS POLICÍCLICAS: FOTOPRODUCTOS.











BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M. Llompart, C. García-Jares, C. Salgado, M. Polo, R. Cela. Determination of musk compounds in sewage treatment plant sludge samples by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 999 (2003) 185-193.
- [2] W. Butte, S. Schmidt, A. Schmidt. Photochemical degradation of nitrated musk compounds. *Chemosphere*, 38 (1999) 1287-1291.
- [3] M. Neamtu, I. Siminiceanu, A. Kettrup. Kinetics of nitromusk compounds degradation in water by ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 40 (2000) 1407-1410.
- [4] X. Zhao, W. Schwack. Photodegradation of musk xylene. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 74 (1998) 179-189.
- [5] X. Zhao, W. Schwack. Photochemical reactions of musk ketone. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 74 (1999) 217-230.

5. FOTODEGRADACIÓN DEL TRICLOSÁN.

5.1. PRUEBAS PREVIAS.	269
5.2. CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN: FOTO-SPME.	270
5.3. IDENTIFICACIÓN DE FOTOPRODUCTOS Y MECANISMOS DE FOTODEGRADACIÓN.	271
5.4. CINÉTICAS DE FOTOFORMACIÓN-FOTODEGRADACIÓN DE LOS FOTOPRODUCTOS DEL TRICLOSÁN.	276
5.5. EFECTO DEL pH.	278
5.6. FOTODEGRADACIÓN DEL TRICLOSÁN EN AGUA RESIDUAL: RADIACIÓN UV Y SOLAR.	279
5.6.1. FOTODEGRADACIÓN DEL TRICLOSÁN EN MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL.	279
5.6.2. FOTOPRODUCTOS DETECTADOS.	281
5.6.3. EFECTO DEL pH.	282
5.7. CONCLUSIONES.	283
BIBLIOGRAFÍA	285

5. FOTODEGRADACIÓN DEL TRICLOSÁN.

5.1. PRUEBAS PREVIAS.

En primer lugar se han realizado pruebas para **confirmar la fotodegradación del triclosán en la fibra de SPME**. Para ello se han empleado disoluciones acuosas de distintos niveles de concentración: 5, 20 y 200 ng/mL de triclosán y 18 W de potencia de irradiación UV. Estas pruebas se han repetido varias veces en diferentes días con diferentes fibras de PDMS. La tabla IV.5.1 muestra los resultados obtenidos. La media y el coeficiente de variación (C.V.) se han calculado considerando los tres niveles de concentración.

Tabla IV.5.1. Porcentaje de triclosán degradado después de 2 y 5 min de irradiación UV en función de la concentración inicial.

Tiempo de irradiación (min)	Porcentaje de fotodegradación (%)						C.V.
	5 ng/mL			20 ng/mL	200 ng/mL	Media	
2	72.4	68.0	71.0	60.0	74.8	69.2	8.2
5	82.4	82.5	86.5	91.8	90.0	86.6	4.9

El 70% de la cantidad inicial de triclosán se ha fotodegradado después de tan sólo 2 minutos de irradiación. Por otro lado, en estas pruebas, se ha detectado la generación de un fotoproducto cuyo espectro de masas confirma claramente su identidad: **diclorodibenzodioxina (DCDD)**. Este resultado es preocupante pues confirma que el triclosán es un precursor de compuestos con estructura tipo dioxina. La reacción de formación de esta dioxina a partir del triclosán se muestra en la figura IV.5.1 y es posible mediante una ciclación fotoquímica del triclosán con pérdida de HCl. La formación del isómero 2,8-DCDD parece ser más directa, aunque cualquier otro isómero podría generarse mediante fotoisomerización. La inyección de una disolución estándar de 2,8-DCDD en isooctano, confirma que el fotoproducto del triclosán generado se corresponde con este isómero.

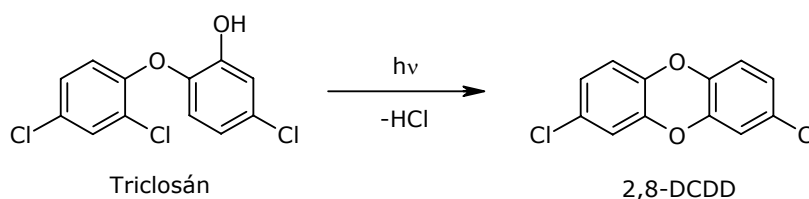


Figura IV.5.1. Transformación fotoinducida de triclosán a 2,8-DCDD.

Teniendo en cuenta estos resultados, también se ha estudiado la fotodegradación en agua de triclosán. Para ello se ha utilizado una disolución de triclosán en agua milliQ (pH 5.8) y los resultados obtenidos confirman la fotodegradación del triclosán en agua, así como la formación de la 2,8-DCDD.

5.2. CINÉTICA DE FOTODEGRADACIÓN: FOTO-SPME.

La fotodegradación del triclosán con 18 W de potencia es un proceso muy rápido (tabla IV.5.1), esto hace imposible seguir los mecanismos de fotodegradación e identificar todos los fotoproductos generados. Por este motivo, todos los experimentos a partir de ahora se realizarán con 8 W de potencia.

Bajo estas condiciones, la fotodegradación del triclosán es también un proceso rápido y después de 5 minutos de irradiación, permanece en la fibra una cantidad menor del 35% de la cantidad inicial de triclosán. La fotodegradación, en el intervalo de concentración estudiado, sigue una **cinética de primer orden** y el tiempo de vida media calculado experimentalmente es de menos de cuatro minutos. Estos resultados confirman que el triclosán, en su forma molecular (sección II, apartado 7), es fotorreactivo. La figura IV.5.2 muestra los cromatogramas por ion obtenidos en la foto-SPME de triclosán (200 ng/mL) en la prueba control y para dos tiempos de irradiación (5 y 60 min). Todos los experimentos se han realizado a dos niveles de concentración: 20 y 200 ng/mL y las cinéticas de fotodegradación obtenidas para estos dos niveles se muestran además en la parte derecha de la figura IV.5.2.

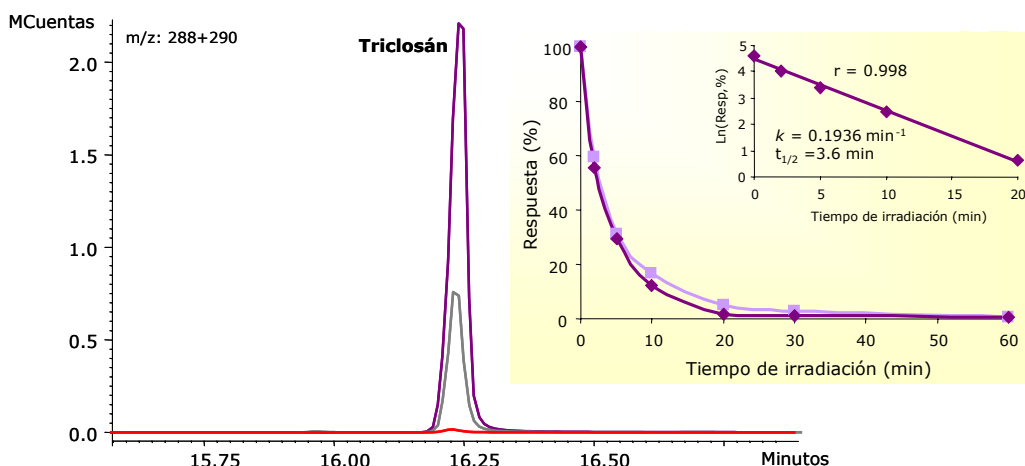


Figura IV.5.2. Cromatogramas por ion obtenidos en la foto-SPME de triclosán en el control (línea violeta), 5 min. (línea gris) y 60 min. (línea roja) de irradiación UV; cinéticas de fotodegradación "en-fibra" a 200 ng/mL (violeta) y 20 ng/mL (lila) y dependencia del $\ln(\text{respuesta } \%)$ frente al tiempo de irradiación (200 ng/mL).

Para evaluar la variabilidad del proceso de foto-SPME, se han realizado dos series de experimentos en diferentes días para cada nivel de concentración estudiado, obteniéndose una RSD menor del 6%.

5.3. IDENTIFICACIÓN DE FOTOPRODUCTOS Y MECANISMOS DE FOTODEGRADACIÓN.

Se han detectado **ocho fotoproductos del triclosán** y han sido identificados sobre la base de sus espectros de masas, por coincidencia con la base de datos de espectros de masas NIST y con ayuda de la bibliografía [1-4]. La tabla IV.5.2 resume las características de estos fotoproductos y las referencias de los trabajos en los que algunos de estos fotoproductos ya habían sido identificados en otros estudios de fotodegradación del triclosán.

Tabla IV.5.2. Fotoproductos generados en la fotodegradación "en-fibra" del triclosán (8 W, 254 nm).

Nº de pico	Tiempo de retención (min)	Fotoproducto	Ion M ⁺	Iones de identificación	Referencias
P1	7.67	Diclorofenol	162	162,164,63	[2], [5,6]
P2	8.00	Monoclorofenol	128	128,130,65	
P3	13.22	Monoclorohidroxidifenil éter	220	220,222,185	
P4	14.44	Diclorohidroxidifenil éter	254	184,254,256	[1], [5]
P5	14.69	Diclorohidroxidifenil éter	254	184,254,256	
P6	14.91	2,8-DCDD	252	252,254,189	[2,3], [7,8,9]
P7	15.00	Diclorohidroxidifenil éter	254	184,254,256	[1], [5]
P8	17.10	Diclorohidroxidibenzofurano o DCDD?	252	252,254,189	[4]

En la figura IV.5.3a-d se muestran los cromatogramas en los que se aprecia la formación y fotodegradación de los fotoproductos y sus espectros de masas.

P1 (figura IV.5.3a) ha sido identificado como un **diclorofenol** (DCP). Varios autores (tabla IV.5.2) ya habían encontrado este compuesto como fotoproducto del triclosán en distintas condiciones y lo han identificado, por comparación con una disolución estándar, como el isómero 2,4-DCP. Este compuesto se genera mediante la hidrólisis fotoinducida de triclosán, que conlleva la pérdida de uno de los anillos aromáticos. La posible formación de este compuesto en el

medioambiente a partir de triclosán y de P4 es preocupante puesto que se trata de un contaminante prioritario.

P2 (figura IV.5.3a) ha sido identificado como un **monoclorofenol** (MCP). Este compuesto puede formarse fácilmente mediante dechloración reductiva de P1 (2,4-DCP) o por la hidrólisis con pérdida de uno de los anillos aromáticos de triclosán o de alguno de los clorohidroxidifenil éteres obtenidos como fotoproductos del mismo.

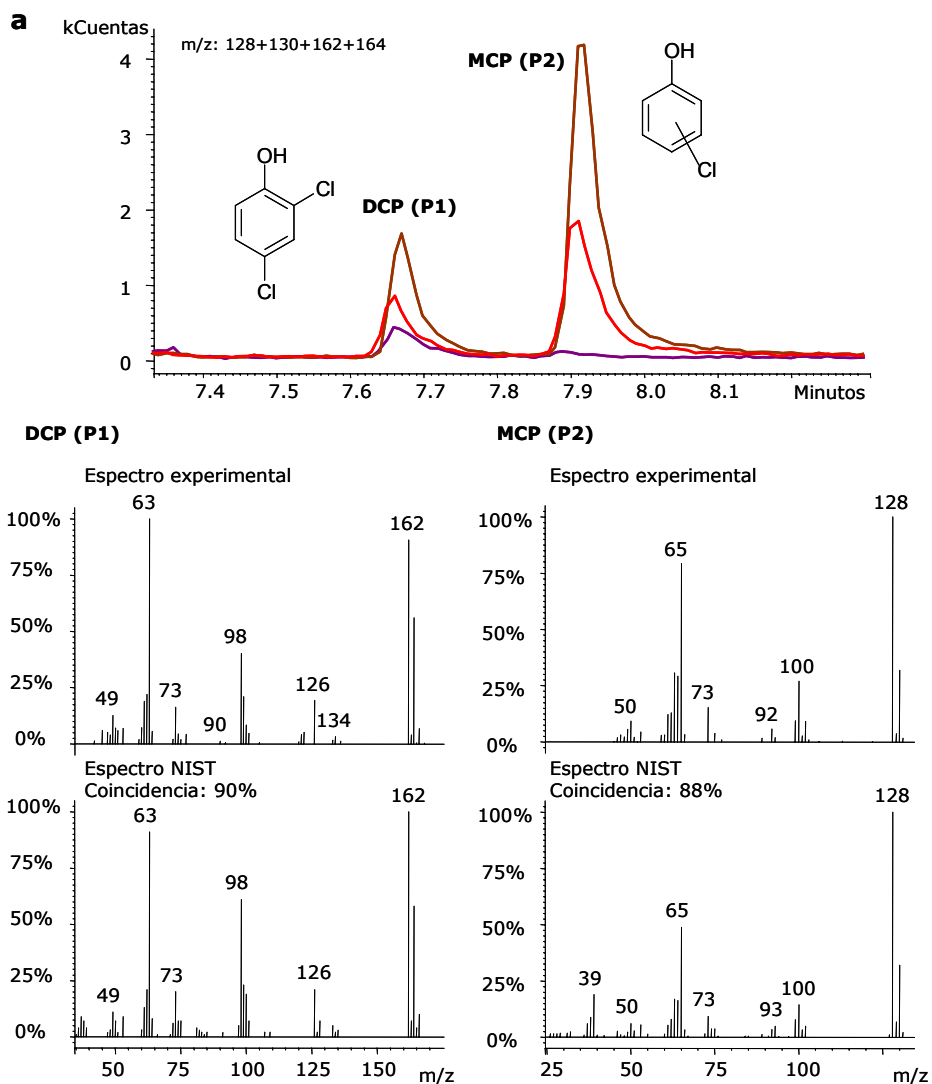
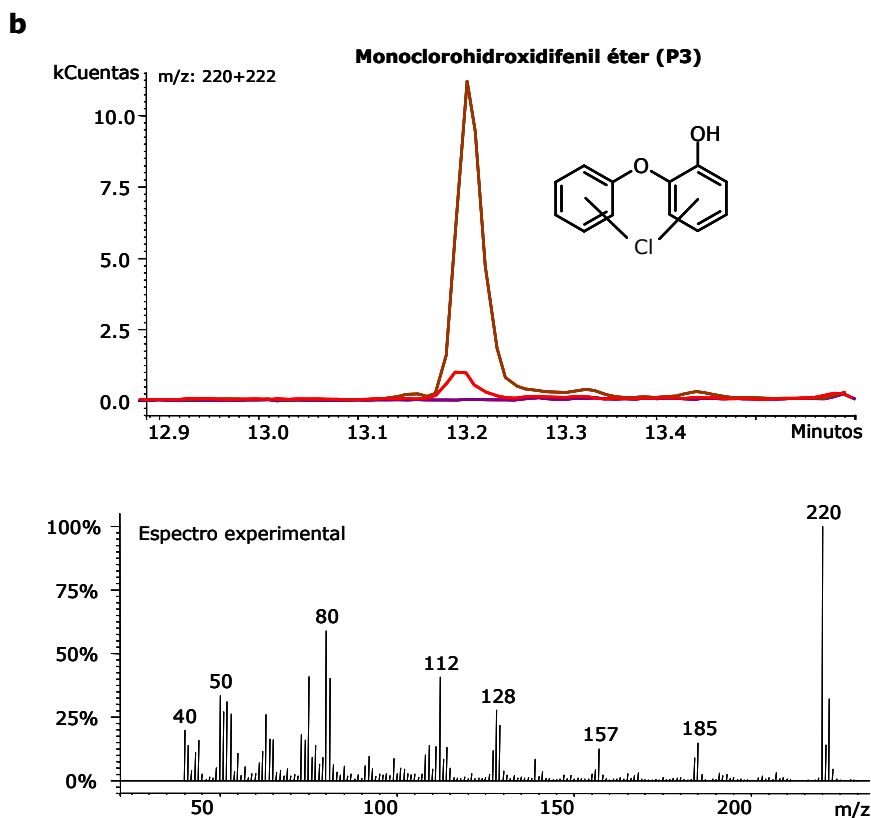


Figura IV.5.3a. Cromatogramas por ion que muestran la foto-formación y degradación de P1 y P2 en el control (línea violeta) y 20 min. (línea marrón) y 60 min. (línea roja) de irradiación UV y espectros de masas experimentales.

Monoclorohidroxidifenil éter es la estructura propuesta para el fotoproducto P3. Su espectro de masas (figura IV.5.3b) se caracteriza por $m/z=220$ y $m/z=222$, que se corresponde con el ion molecular y el ion $m/z=185$, que se corresponde con la pérdida del átomo de cloro de la molécula. Este fotoproducto se genera mediante dechloración reductiva de triclosán y/o los fotoproductos P4, P5 y P7.



P4, P5 y P7 tienen espectros de masas idénticos (figura IV.5.3c) y se propone que se corresponden con tres isómeros posicionales del **diclorohidroxidifenil éter**. Su espectro de masas se caracteriza por los $m/z=254$ y $m/z=256$, correspondientes al ion molecular y el pico base $m/z=184$, formado por la pérdida de los dos átomos de cloro de la molécula. Estos tres isómeros se generan por dechloración reductiva de triclosán y su formación en agua ya había sido detectada por Ferrer y colab. [1] y Rule y colab. [5].

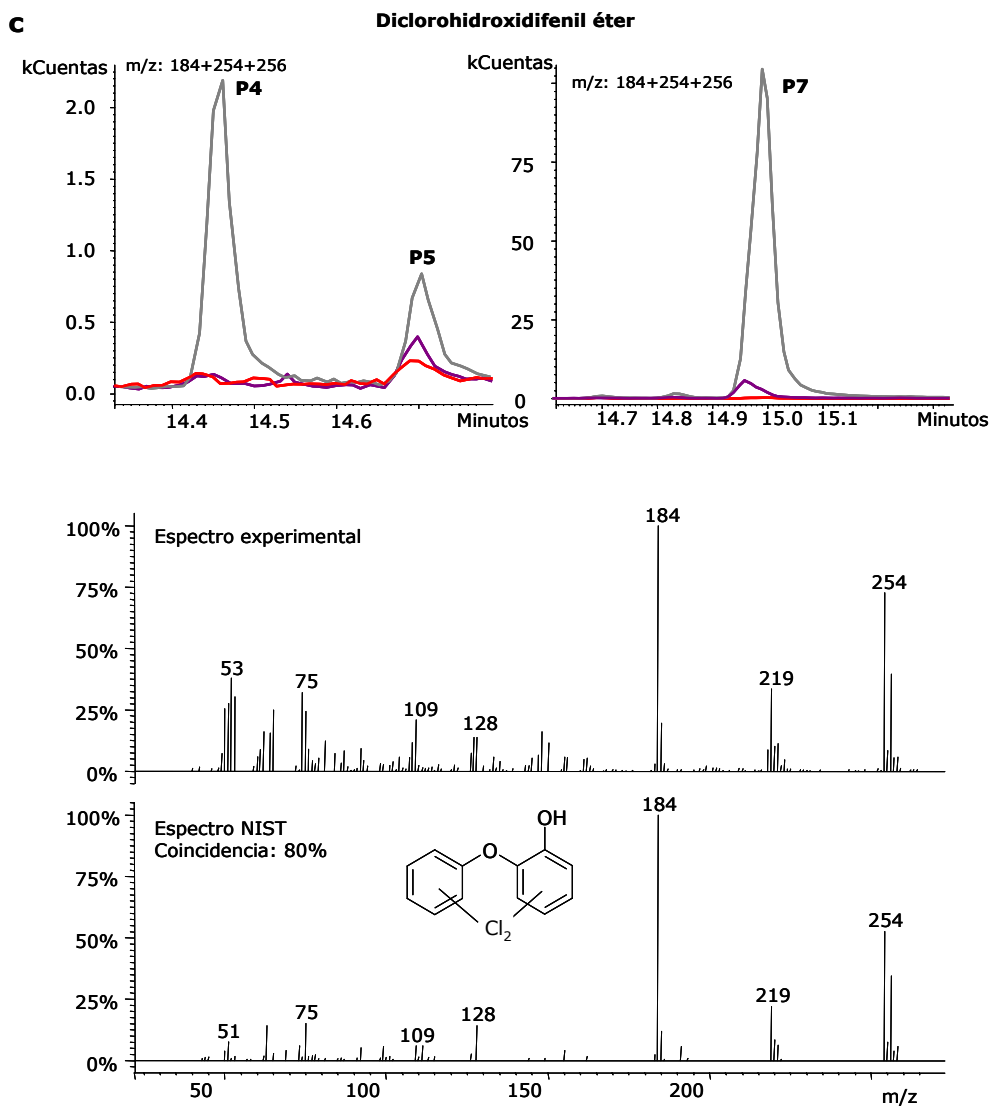


Figura IV.5.3c. Cromatogramas por ion que muestran la foto-formación y degradación de P4, P5 y P7 en el control (línea violeta) y 5 min. (línea gris) y 60 min. (línea roja) de irradiación UV y espectros de masas experimentales.

La formación de los fotoproductos P6 y P8 (figura IV.5.3d) es interesante y preocupante. P6 se ha identificado como **2,8-DCDD** mediante inyección directa de una disolución estándar de este compuesto, por comparación de los tiempos de retención cromatográfica y espectros de masas. Otros autores [2,3,7-9] ya habían detectado la formación de este isómero de la DCDD, como fotoproducto del triclosán. Comparando los espectros de masas, P8 podría ser otro isómero de la DCDD. La formación de otros isómeros de la DCDD no ha sido observada previamente por otros autores. Sin embargo, teniendo en cuenta que, tras una revisión profunda de la literatura,

Kanetoshi y colab. [4] confirmaron la formación de un diclorohidroxidibenzofurano durante la irradiación UV de triclosán en capa fina, y que Freeman y Srinivasa [10,11] estudiaron la fotodegradación de fenoxifenoles policlorados y encontraron policlorohidroxidibenzofuranos como fotoproductos de estos compuestos; P8 podría ser un diclorohidroxidibenzofurano. Además, la similitud entre el espectro de masas experimental de P8 y el encontrado en la bibliografía [12] es evidente. Este **diclorohidroxidibenzofurano** podría formarse mediante la rotura del enlace C-Cl y ciclación fotoinducida del triclosán. Por lo tanto, no se puede confirmar la identidad de P8, podría ser un isómero de la DCDD o, con mayor probabilidad, un diclorohidroxidibenzofurano.

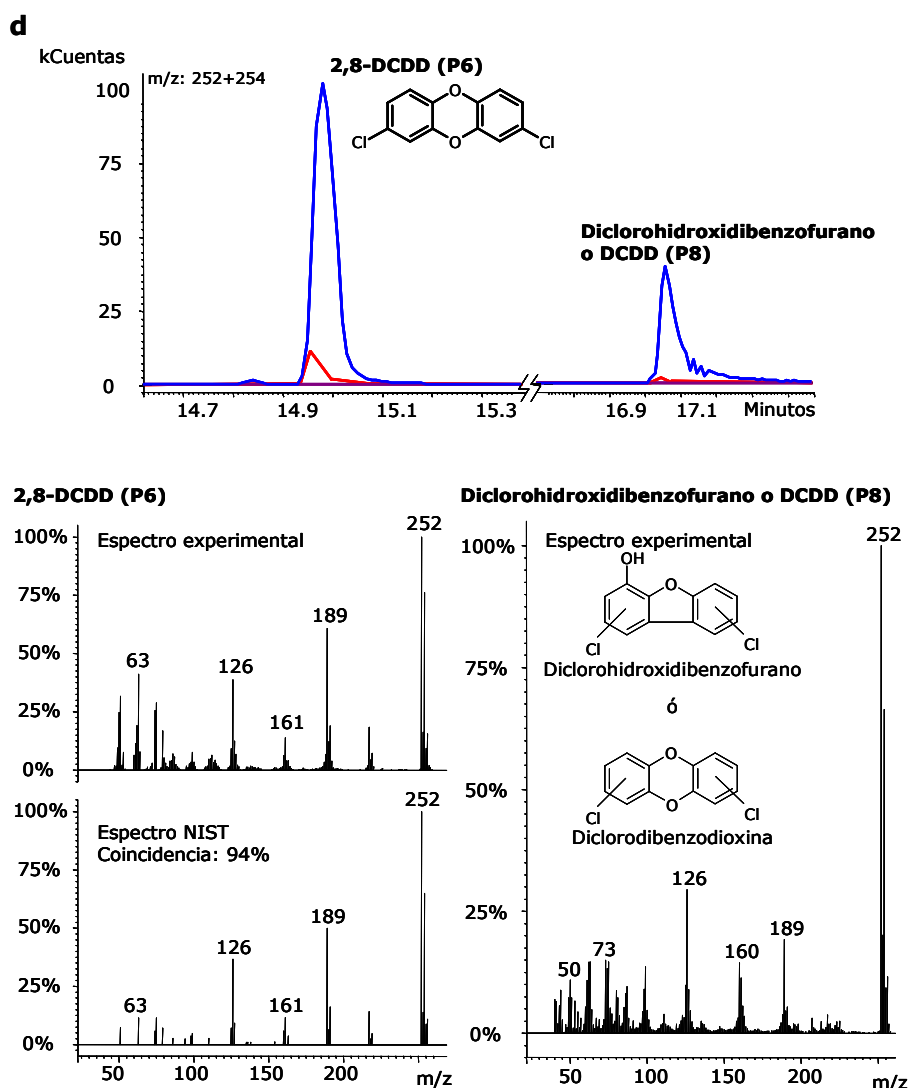


Figura IV.5.3d. Cromatogramas por ion que muestran la fotoformación y degradación de P6 y P8 en el control (línea violeta) y 10 min (línea azul) y 60 min. (línea roja) de irradiación UV y espectros de masas experimentales.

Los **mecanismos de fotodegradación** propuestos para el triclosán se muestran en la figura IV.5.4. Para resumir, estas rutas se basan en **decloración reductiva** para generar dicloro y monoclorohidroxidifenil éteres, **ciclación reductiva** fotoinducida para generar DCDD o diclorohidroxidibenzofurano e **hidrólisis** fotoinducida para transformarse en clorofenoles.

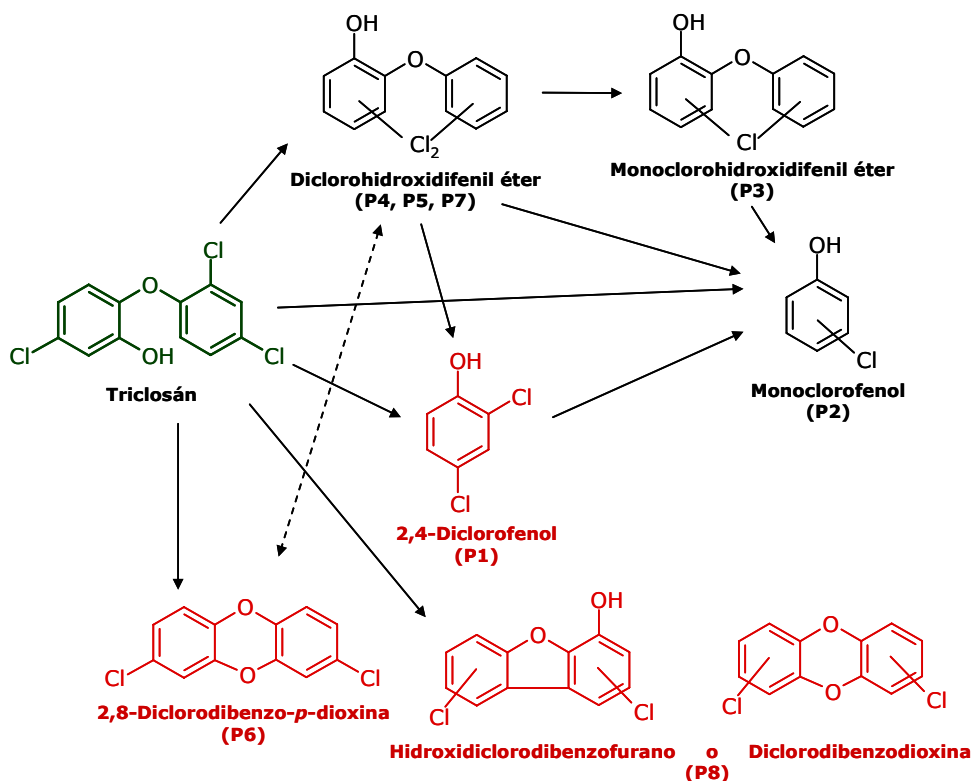


Figura IV.5.4. Mecanismos de fotodegradación propuestos para el triclosán.

5.4. CINÉTICAS DE FOTOFORMACIÓN-FOTODEGRADACIÓN DE LOS FOTOPRODUCTOS DEL TRICLOSÁN.

Al igual que lo observado hasta ahora con los fotoproductos de las otras familias de compuestos estudiadas, los fotoproductos del triclosán también son susceptibles de fotodegradarse cuando la fibra se expone a la radiación UV. La figura IV.5.5 muestra las cinéticas obtenidas para los fotoproductos. Teniendo en cuenta las respuestas cromatográficas, **P6, P7 y P8** parecen ser los **fotoproductos generados en mayor extensión**. Los fotoproductos que tienen una respuesta máxima cuando el tiempo de irradiación es corto, seguramente son generados directamente a partir del triclosán; mientras que aquellos cuyo máximo aparece a

tiempos de irradiación más largos podrían formarse a partir de los fotoproductos primarios del triclosán, por ejemplo P2 y P3.

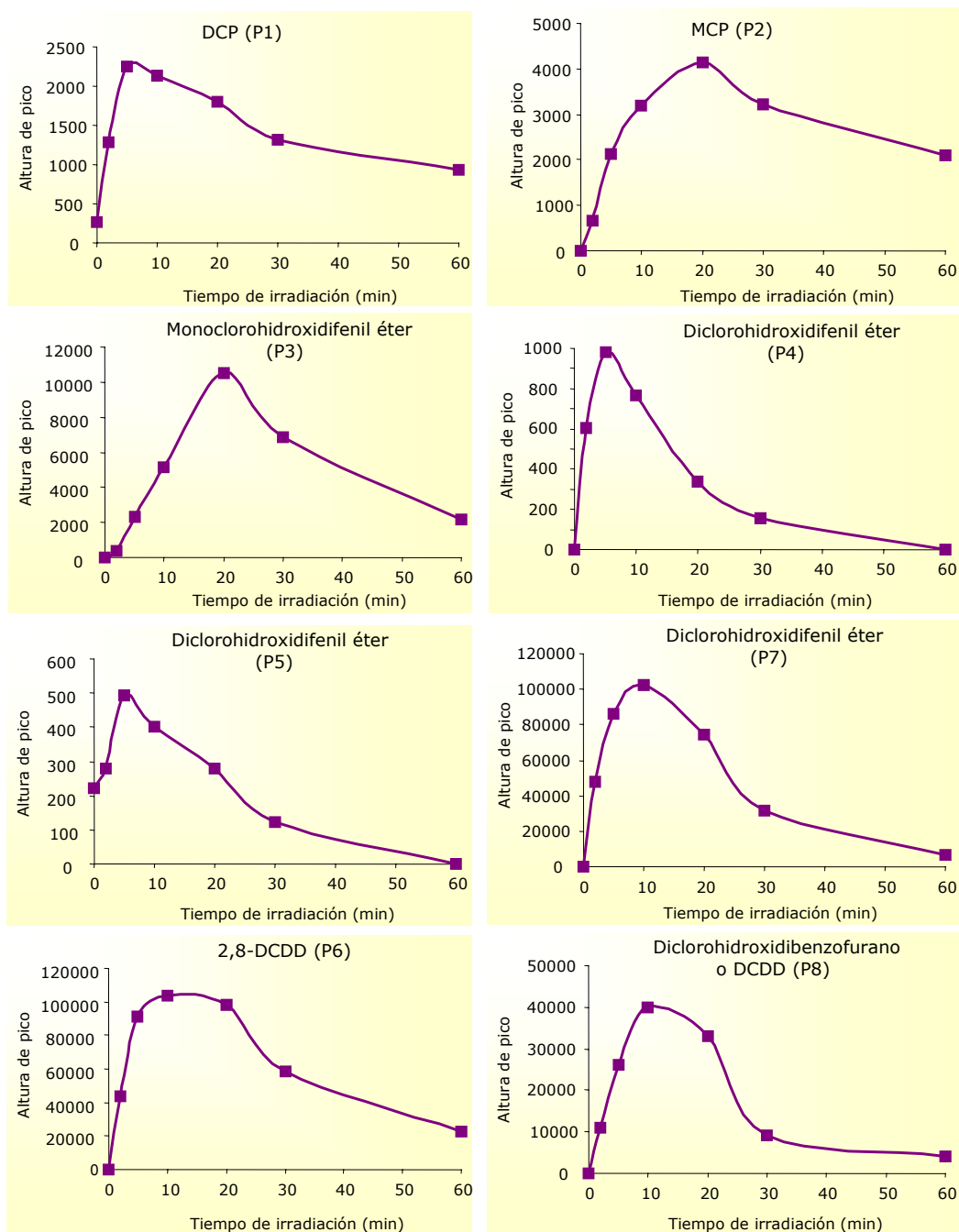


Figura IV.5.5. Cinéticas de formación-fotodegradación de los fotoproductos del triclosán.

Como puede verse, todos los fotoproductos son fotodegradables en las condiciones estudiadas, pero esta fotodegradación parece más lenta para alguno de ellos (P1, P2).

5.5. EFECTO DEL pH.

El pK_a del triclosán (7.8 ± 0.4) está dentro del rango de pH que normalmente tienen las aguas continentales superficiales. Esto hace que el triclosán pueda estar en forma aniónica o molecular, ambas susceptibles de fotodegradarse. Por este motivo varios autores [3,8,13,14] han estudiado el **efecto que el pH del medio tiene sobre la fotodegradación** de este compuesto. Algunos llegaron a la conclusión de que el triclosán sólo se fotodegrada cuando se encuentra en forma aniónica y que la forma molecular es foto-estable [3,13]; mientras que otros afirman que sí existe fotodegradación, pero ésta es más lenta si $pH < pK_a$ [8,14]. Además también **existe controversia sobre la formación de la DCDD a partir del triclosán en función del pH.**

Por este motivo, se han realizado distintas pruebas con la **disolución acuosa** (200 ng/mL) de triclosán a distintos pHs (3.1, 6.9 y 8.9), exponiendo la disolución durante 2 minutos a la radiación UV. También se ha realizado la prueba control para cada pH. Los resultados (a: fotodegradación de triclosán y b: fotoformación de la 2,8-DCDD) se muestran en la figura IV.5.6.

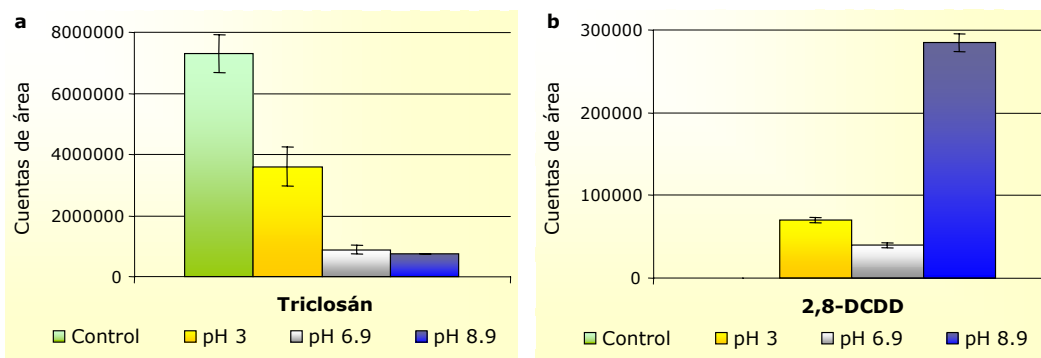


Figura IV.5.6. Efecto del pH en la fotodegradación acuosa del triclosán (a) y formación de la 2,8-DCDD en función del pH (b).

El **triclosán se fotodegrada en todo el rango de pHs estudiado**, no obstante, la **fotodegradación a pH ácido** parece ser **más lenta**. Por otro lado, se ha confirmado la **formación de la 2,8-DCDD incluso a pH 3**. Por lo tanto, en las condiciones estudiadas, no es necesario que el pH sea básico para que, tanto la fotodegradación del triclosán como la formación de la DCDD se produzcan. Estos resultados eran previsible a partir de los obtenidos en los

experimentos iniciales, puesto que el triclosán se fotodegrada en la fibra de SPME (PDMS), donde se encuentra en forma molecular.

5.6. FOTODEGRADACIÓN DEL TRICLOSÁN EN AGUA RESIDUAL: RADIACIÓN UV Y SOLAR.

En este apartado se ha aplicado la **foto-SPME**, por primera vez, al **estudio de la fotodegradación de muestras de agua reales contaminadas**, sin adición. Además, este estudio se ha llevado a cabo empleando **radiación UV** y un **simulador de radiación solar** (Suntest CPS). Existen otros estudios de fotodegradación de triclosán en agua residual, pero siempre mediante adición del mismo y, por tanto, a niveles de concentración mucho más altos de los que realmente se detectan en el medioambiente.

5.6.1. FOTODEGRADACIÓN DEL TRICLOSÁN EN MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL.

Se ha realizado la **foto-SPME** con muestras de agua residual empleando **radiación UV** y un **simulador de radiación solar**. En ambos casos el triclosán se fotodegrada y después de 30 minutos de irradiación el porcentaje de triclosán que permanece en la fibra es menor que un 7% de la cantidad inicial. La figura IV.5.7 muestra los cromatogramas obtenidos para algunos tiempos de irradiación con radiación UV (a) y con el simulador solar (b). También se han estudiado las cinéticas de **fotodegradación acuosa** con las dos fuentes de radiación y se muestran, junto con las obtenidas mediante foto-SPME, en la parte derecha de las figuras IV.5.7a y b. También se ha calculado la dependencia del logaritmo neperiano de las respuestas obtenidas, en porcentaje, con el tiempo de irradiación. Como puede verse en las figuras, en todos los casos se obtienen **cinéticas de orden uno** independientemente de que la fotodegradación se produzca en agua o en fibra; y de la fuente de radiación.

En la tabla IV.5.3 se resumen los resultados obtenidos, constantes aparentes de reacción y tiempos de vida media, en todos los experimentos. Como puede verse, existe un paralelismo entre la foto-SPME y la fotodegradación acuosa. Otro aspecto interesante es la similitud de resultados incluso cuando se cambia la fuente de radiación. En teoría, la fotodegradación debida a la radiación solar debería ser más lenta, el hecho de que sean similares podría deberse a la diferencia de potencia de los fotorreactores, puesto que el simulador solar tiene una potencia mucho más elevada que el fotorreactor UV.

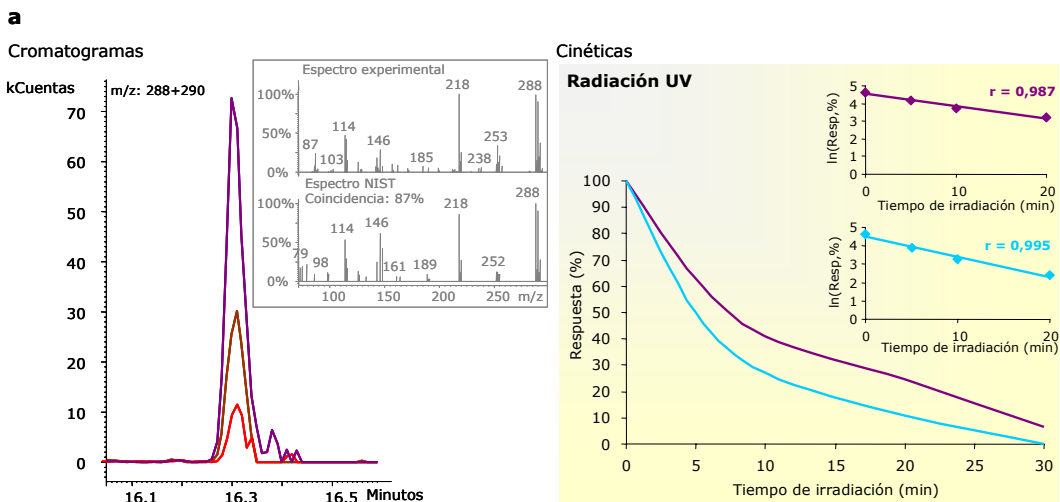


Figura IV.5.7a. Izquierda: Cromatogramas obtenidos en la foto-SPME del triclosán en el control (línea violeta) y después de 20 min (línea marrón) y 60 min (línea roja) de irradiación UV. Derecha: Cinéticas de fotodegradación UV en fibra (línea violeta) y en agua (línea azul).

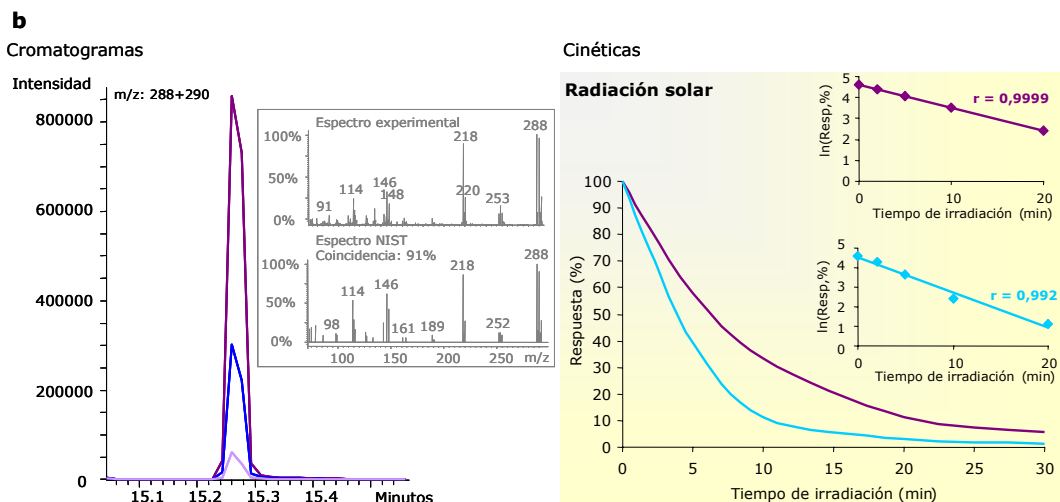


Figura IV.5.7b. Izquierda: Cromatogramas obtenidos en la foto-SPME del triclosán en el control (línea violeta) y después de 10 min (línea azul) y 30 min (línea lila) de irradiación solar. Derecha: Cinéticas de fotodegradación solar en fibra (línea violeta) y en agua (línea azul).

Tabla IV.5.3. Datos cinéticos de fotodegradación del triclosán en agua residual sin adición.

	Procedimiento	-ln k	t _{1/2} (min)
Radiación UV	Foto-SPME	2.5	8.0
	Fotodegradación acuosa	1.9	4.8
Radiación solar	Foto-SPME	2.2	6.3
	Fotodegradación acuosa	1.7	3.9

5.6.2. FOTOPRODUCTOS DETECTADOS.

Como ya se ha visto a lo largo de este capítulo, el triclosán se degrada fácilmente con luz UV y con luz solar. Sin embargo, es de especial interés la generación en este proceso de fotoproductos de mayor toxicidad. En las pruebas de agua milliQ con adición de triclosán ya se había observado este hecho, confirmándose la **formación de clorofenoles y compuestos con estructura dioxina y furano**.

En las pruebas de **foto-SPME del agua residual con el simulador solar** se han detectado **cuatro fotoproductos**: dos de los isómeros del diclorohidroxidifenil éter, la 2,8-DCDD y el fotoproducto P8 (cuya identidad era dudosa entre el diclorohidroxidibenzofurano o una DCDD). Los cromatogramas por ion de la figura IV.5.8 muestran la generación de estos cuatro fotoproductos. **MCP** y **DCP** (figura IV.5.9) se han detectado inicialmente en la muestra no irradiada, aunque su respuesta aumenta después de la irradiación por lo que se confirma su formación al fotodegradarse el triclosán. El monoclorohidroxidifenil éter y el tercer isómero del diclorohidroxidifenil éter no han sido detectados.

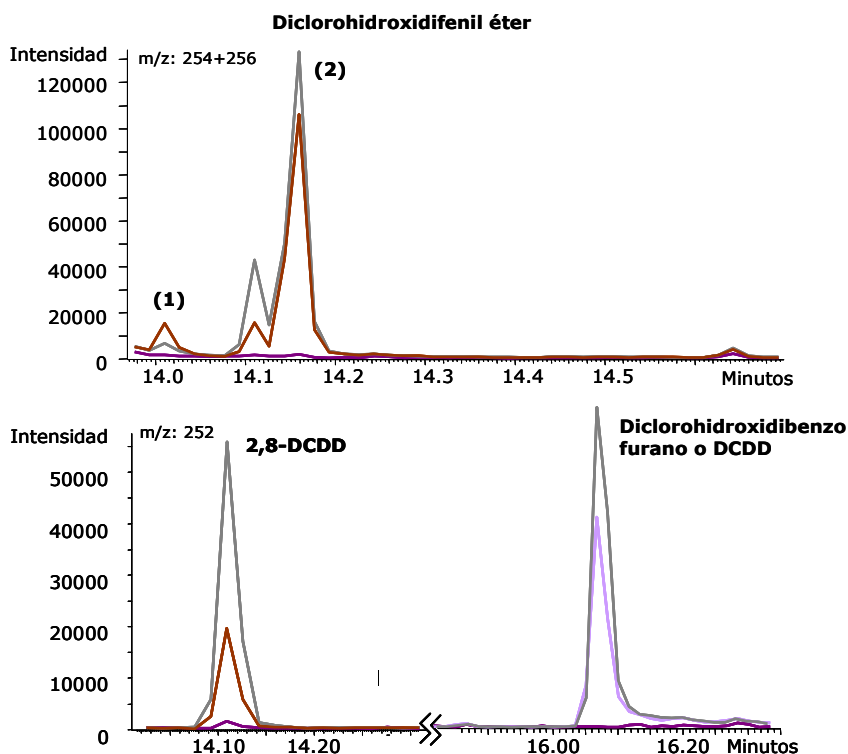


Figura IV.5.8. Cromatogramas de los fotoproductos obtenidos en la foto-SPME del triclosán en agua residual, en el control (línea violeta) y después de 5 min (línea gris); 20 min (línea marrón) y 30 min (línea lila) de irradiación solar.

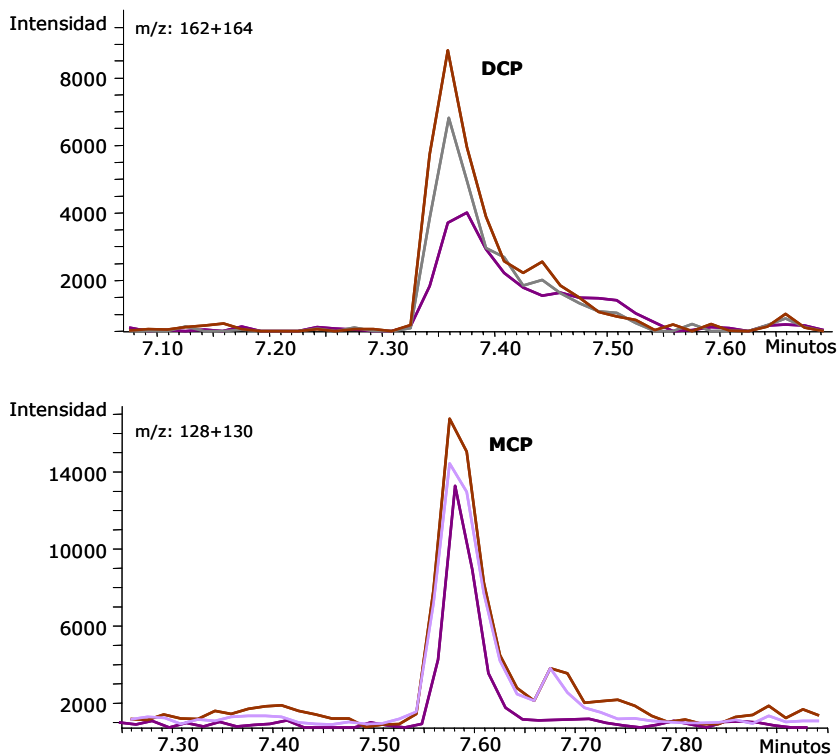


Figura IV.5.9. Cromatogramas del DCP y del MCP obtenidos en la foto-SPME del triclosán en agua residual, en el control (línea violeta) y después de 5 min (línea gris); 20 min (línea marrón) y 30 min (línea lila) de irradiación solar.

En las pruebas de fotodegradación acuosa del triclosán en agua residual sólo se han encontrado dos, 2,8-DCDD y diclorohidroxidifenil éter (2), de los cinco fotoproductos que se detectan en la foto-SPME. Este hecho, de nuevo, muestra las ventajas del uso de la foto-SPME para estudiar el comportamiento fotoquímico de contaminantes orgánicos medioambientales.

5.6.3. EFECTO DEL pH.

También se ha comprobado la influencia del pH en la fotodegradación del triclosán y generación de la dioxina en la muestra real de agua residual contaminada. Se ha realizado una serie de experimentos exponiendo a la radiación UV 5 mL de la muestra (pH 7.1) durante 10 minutos y posterior determinación mediante GC-MS. Este procedimiento se ha repetido con una fracción acidificada (pH 3) de la misma muestra y con una fracción basificada (pH 8.5). También se ha realizado la prueba control para cada pH.

Los resultados (figura IV.5.10) confirman que la fotodegradación del triclosán tiene lugar a los tres niveles de pH estudiados, aunque esta fotodegradación parece depender del mismo. La

fotodegradación en disoluciones que tienen un pH más básico es más rápida que cuando el pH es ácido. Estos resultados confirman que la forma aniónica (fenolato) del triclosán es más fotorreactiva que la forma neutra (fenólica). Por otro lado, se ha confirmado la formación de la 2,8-DCDD incluso a pH 3. Por lo tanto, en las condiciones estudiadas, no es necesario que el pH del agua residual sea básico para que tenga lugar la fotodegradación del triclosán y la formación de la DCDD; aunque esto ya había sido confirmado puesto que el triclosán se fotodegrada en la fibra de SPME (PDMS), donde se encuentra en forma molecular.

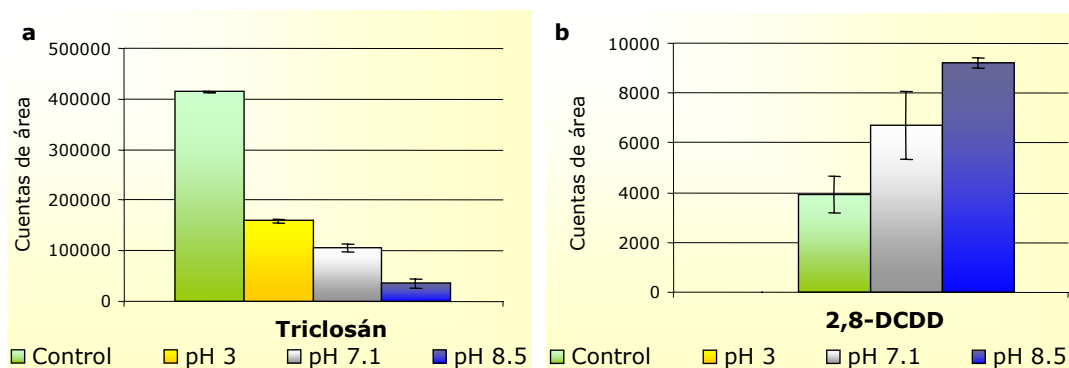


Figura IV.5.10. Efecto del pH en la fotodegradación acuosa del triclosán en agua residual (a) y formación de la 2,8-DCDD en función del pH (b).

5.7. CONCLUSIONES.

Se ha estudiado el **comportamiento fotoquímico del triclosán en fibra y en agua**, empleando **radiación UV y radiación solar**. El triclosán se fotodegrada rápidamente, en todas las condiciones evaluadas, siguiendo cinéticas de orden uno.

Mediante **foto-SPME** se han detectado ocho fotoproductos. Entre ellos, un diclorofenol, la 2,8-DCDD y posiblemente un compuesto con estructura de furano, todos ellos con una toxicidad mayor que el triclosán.

Se ha aplicado la **foto-SPME**, por primera vez, al **estudio de muestras de agua residual reales contaminadas**, sin adición de triclosán. Se han detectado seis fotoproductos mediante foto-SPME y dos de ellos, MCP y DCP, ya se encontraban inicialmente en la muestra. En el agua residual también se ha observado la formación de la 2,8-DCDD y del compuesto que probablemente sea un furano diclorado. Sólo dos de estos seis fotoproductos se han detectado en las pruebas de fotodegradación acuosa del agua residual.

Se ha estudiado el **efecto del pH** tanto en el agua milliQ con adición como en el agua residual. En los dos casos, se ha observado la fotodegradación del triclosán y la formación de la 2,8-DCDD en todo el rango de pH estudiado; no obstante, a pH ácido la fotodegradación parece ser más lenta.

De nuevo, la foto-SPME es una técnica muy adecuada para realizar estudios de fotodegradación de contaminantes orgánicos medioambientales a niveles de concentración reales; debido a su eficacia, facilidad de manejo, y al excelente paralelismo observado con el comportamiento fotolítico en agua.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] I. Ferrer, M. Mezcúa, M. J. Gómez, E. M. Thurman, A. Agüera, M. D. Hernando, A. R. Fernández-Alba. Liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometric analyses for the elucidation of the photodegradation products of triclosan in wastewater samples. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18 (2004) 443-450.
- [2] D. E. Latch, J. L. Packer, B. L. Stender, J. VanOverbeke, W. A. Arnold, K. McNeill. Aqueous photochemistry of triclosan: formation of 2,4-dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin, and oligomerization products. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (2005) 517-525.
- [3] M. Mezcúa, M. J. Gómez, I. Ferrer, A. Agüera, M. D. Hernando, A. R. Fernández-Alba. Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-*p*-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples. *Analytica Chimica Acta*, 524(2004) 241-247.
- [4] A. Kanetoshi, H. Ogawa, E. Katsura, H. Kaneshima. Chlorination of Irgasan DP300 and formation of dioxins from its chlorinated derivatives. *Journal of Chromatography*, 389 (1987) 139-153.
- [5] K. L. Rule, V. R. Ebbet, P. J. Vikesland. Formation of chloroform and chlorinated organics by free chlorine-mediated oxidation of triclosan. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 3176-3185.
- [6] H. Zhang, C.-H. Huang. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides. *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 2421-2430.
- [7] A. Kanetoshi, H. Ogawa, E. Katsura, H. Kaneshima. Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin from 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether (Irgasan® DP300) and its chlorinated derivatives by exposure to sunlight. *Journal of Chromatography*, 454 (1988) 145-155.
- [8] D. E. Latch, J. L. Packer, W. A. Arnold, K. McNeill. Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158 (2003) 63-66.
- [9] K. Aranami, J. W. Readman. Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. *Chemosphere*, 66 (2007) 1052-1056.
- [10] P. K. Freeman, R. Srinivasa. Photochemistry of polychlorinated phenoxyphenols: photochemistry of 3,4,5,6-tetrachloro-2-(pentachlorophenoxy)phenol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 31 (1983) 775-780.
- [11] P. K. Freeman, R. Srinivasa. Photochemistry of polychlorinated phenoxyphenols. 3. Solvent effects on the photochemical transformations of 3,4,5,6-tetrachloro-2-(pentachlorophenoxy)phenol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32 (1984) 1313-1316.
- [12].H. Kuroki, R. Hattori, K. Haraguchi, Y. Masuda. Synthesis and mass spectral properties of polychlorinated dibenzofuran (PCDF) metabolites. *Chemosphere*, 16 (1987) 1641-1647.

- [13].A. Lindström, I. J. Buerge, T. Poiger, P.-A. Bergqvist, M. D. Müller, H.-R. Buser. Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater. *Environmental Science and Technology*, 36 (2002) 2322-2329.
- [14] C. Tixier, H. P. Singer, S. Canonica, S. R. Müller. Phototransformation of triclosan in surface waters: a relevant elimination process for this widely used biocide-Laboratory studies, field measurements, and modelling. *Environmental Science and Technology*, 36 (2002) 3482-3489.

V. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la fotodegradación de diversas clases de contaminantes orgánicos medioambientales "en fibra" (foto-SPME) y en agua. La SPME es una técnica muy apropiada que simplifica los estudios fotoquímicos de distintos compuestos orgánicos. En la foto-SPME, la fibra de SPME sirve como soporte para la fotodegradación, mientras que en la fotodegradación acuosa sólo se emplea como técnica de extracción.

En resumen, la foto-SPME permite:

- ✓ Trazar las curvas cinéticas de fotodegradación de los contaminantes estudiados;
- ✓ Calcular los parámetros cinéticos;
- ✓ Establecer los mecanismos de fotodegradación en función de los fotoproductos detectados; y
- ✓ Trazar el comportamiento fotoquímico de estos fotoproductos.

De este modo, se ha establecido el comportamiento fotoquímico de distintos pesticidas, fragancias sintéticas, retardantes de llama y de un bactericida. Todos ellos se fotodegradan de un modo prácticamente completo en el tiempo estudiado.

Se han detectado mediante foto-SPME, en total, ciento cincuenta y nueve fotoproductos de todos los contaminantes estudiados; mientras que mediante fotodegradación en agua sólo se ha observado la formación de noventa y cuatro de ellos.

Al emplear la fotodegradación "en-fibra" se evita el uso de disolventes orgánicos, habitualmente perjudiciales para el medioambiente y para el hombre. Puesto que la fotodegradación tiene lugar en la propia fibra de SPME y los fotoproductos se generan "in-situ", no son necesarias etapas de extracción con posterioridad a la irradiación. Precisamente debido a que no son necesarias estas etapas, se trata de un procedimiento sencillo, rápido y por el que, además, se minimiza la posible pérdida de fotoproductos en las etapas de extracción.

Por otro lado, debido al elevado factor de concentración de la SPME, los estudios de fotodegradación se pueden realizar a niveles de concentración no tan elevados como requieren los métodos "clásicos" o habituales, y que son más representativos de los niveles encontrados en el medioambiente.

ANEXO I: ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

A

ABS	A crylonitrile- B utadiene- S tylene	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
ADBI	A cetyl- d imethyl- b utyl indan	Acetil-dimetil-butil indano
AHMI	A cetyl- h examethyl indan	Acetil-hexametil indano
AHTN	A cetyl- h examethyl- t etrahydro naphthalene	Acetil-hexametil-tetrahidro naftaleno
AOPs	A dvanced O xidation P rocesses	Procesos de oxidación avanzados
ATII	A cetyl- t etramethyl- i sopropyl indan	Acetil-tetrametil-isopropil indano
ATSDR	A gency for T oxic S ubstances and D isease R egistry	Agencia para las sustancias tóxicas y registro de enfermedades

B

BDE	B rominated D iphenyl E ther	Éter de difenilo bromado
------------	---	--------------------------

C

CAS	C hemical A bstracts S ervice	
CE		C omisión E uropea
CERCLA	C omprehensive E nvironmental R esponse, C ompensation, and L iability A ct	Ley de respuesta ambiental exhaustiva, compensación y responsabilidad pública
COPs		C ontaminantes O rgánicos P ersistentes
CW-DVB	C arbowax- D ivinylbenzene	Carbowax-Divinilbenceno

D

DAD	D iode A rray D etector	Detector de red de diodos
DCBP	D ichlorobenzophenone	Diclorobenzofenona
DCDD	D ichlorodibenzo d ioxin	Diclorodibenzo dioxina
DDD	D ichlorodiphenyl d ichloroethane	Diclorodifenildicloroetano
DDE	1,1- D ichloro-2,2- d i(chlorophenyl) ethylene	1,1-Dicloro-2,2-di(clorofenil) etileno
DDMU	1,1-Bis(chlorophenyl)-2-chloroethene	1,1-Bis(clorofenil)-2-cloroetano
DDT	D ichlorodiphenyl t richloro ethane	Diclorodifeniltricloro etano
DeBDE	D eca B rominated D iphenyl E ther	Éter de difenilo decabromado
DOM	D issolved O rganic M atter	Materia orgánica disuelta
DPMI	D ihydro- p entamethyl indanone	Dihidro-pentametil indanona

E

EEC	E uropean E conomic C ommunity	C omunidad E conómica E uropea (CEE)
EI	E lectronic I mpact	Impacto electrónico
EPA	E nvironmental P rotection A gency	Agencia de protección medioambiental
ETAR		E stación de T ratamiento de A guas R esiduales

F

FAO	F ood and A gricultural O rganization of the United Nations	
FIA-MS	F low I njection A nalysis- M ass S pectrometry	Análisis por inyección en flujo- Espectrometría de masas
FIA-MS-MS	F low I njection A nalysis- M ass S pectrometry- M ass S pectrometry	Análisis por inyección en flujo- Espectrometría de masas-Espectrometría de masas

G

GC	G as C hromatography	Cromatografía de gases
GC-ECD	G as C hromatography- E lectronic C apture D etector	Cromatografía de gases-Detector de captura electrónica
GC-FID	G as C hromatography- F lame I onization D etector	Cromatografía de gases-Detector de ionización en llama
GC-MS	G as C hromatography- M ass S pectrometry	Cromatografía de gases-Espectrometría de masas
GC-NPD	G as C hromatography- N itrogen- P hosphorous D etector	Cromatografía de gases-Detector Nitrógeno-Fósforo

H

HERA	H uman and E nvironmental R isk A ssessment	
HHCB	H exahydro- h examethyl- c yclopenta- b enzopyran	Hexahidro-hexametil-ciclopenta- benzopirano
HpBDE	H epta B rominated D iphenyl E ther	Éter de difenilo heptabromado
HPLC	H igh P erformance L iquid C hromatography	Cromatografía líquida de alta resolución
HPLC-DAD	H igh P erformance L iquid C hromatography- D iode A rray D etector	Cromatografía líquida de alta resolución- Detector de diodos array

HRGC- HRMS	H igh R esolution G as C hromatography- H igh R esolution M ass S pectrometry	Cromatografía de gases de alta resolución-Espectrometría de masas de alta resolución
HRMS	H igh R esolution M ass S pectrometry	Espectrometría de masas de alta resolución
HS-SPME	H eadspace- S olid P hase M icroextraction	Microextracción en fase sólida en espacio de cabeza
HxBDE	H exa B rominated D iphenyl E ther	Éter de difenilo hexabromado

I

IARC	I nternational A gency for R esearch on C ancer	Agencia internacional de investigación sobre el cáncer
IOMC	I nter- O rganization Programme for the Sound M anagement of C hemicals	Programa interinstitucional para la gestión racional de las sustancias químicas
IPCS	I nternational P rogram on C hemical S afety	Programa internacional de seguridad de las sustancias químicas
IUPAC	I nternational U nion of P ure and A ppled C hemistry	Unión internacional de Química pura y aplicada

K

K_{ow}	Partition Constant Octanol-Water	Constante de reparto octanol-agua
-----------------------	----------------------------------	-----------------------------------

L

LC	L iquid C hromatography	Cromatografía líquida
LC₅₀	L ethal C oncentration (50%)	Concentración letal para el 50% de la población expuesta
LC-MS	L iquid C hromatography- M ass S pectrometry	Cromatografía líquida-Espectrometría de masas
LC-TOFMS	L iquid C hromatography- T ime O f F light M ass S pectrometry	Cromatografía líquida-Espectrometría de masas con analizador de tiempo de vuelo
LLE	L iquid- L iquid E xtraction	Extracción líquido-líquido
LRGC-LRMS	L ow R esolution G as C hromatography- L ow R esolution M ass S pectrometry	Cromatografía de gases de baja resolución-Espectrometría de masas de baja resolución

M

MA	M usk A mbrette	Almizcle de ambrette
-----------	-------------------------------	----------------------

MCL min	Maximum Contaminant Level	Nivel máximo de contaminante minutos
MK	Musk Ketone	Almizcle de cetona
MM	Musk Moskene	Mosqueno
MS	Mass Spectrometry	Espectrometría de masas
MT	Musk Tibetene	Almizcle de tibetina
MX	Musk Xylene	Almizcle de xileno

N

NCA		Normas de Calidad Ambiental
NBDE	NonaBrominated Diphenyl Ether	Éter de difenilo nonabromado

O

OBDE	OctaBrominated Diphenyl Ether	Éter de difenilo octabromado
OMS		Organización Mundial de Salud
OSPAR	Oslo and Paris Commission	Comisión de Oslo y París

P

PA	Polyamides	Poliamida
PA	Polyacrylate	Poliacrilato
PAN	Polyacrylonitrile	Poliacrilonitrilo
PBB	Polybrominated Biphenyl	Bifenilo polibromado
PBDE	Polybrominated Diphenyl Ether	Éter de difenilo polibromado
PBDF	Polybrominated Dibenzofuran	Dibenzofurano polibromado
PBT	Polybutylenterephthalate	Polibutilentereftalato
PCB	Polychlorinated Biphenyl	Bifenilo policlorado
PCDD	Polychlorinated DibenzoDioxin	Dibenzodioxina policlorada
PCDF	Polychlorinated DibenzoFuran	Dibenzofurano policlorado
PDMS	Polydimethylsiloxane	Polidimetilsiloxano
PDMS-CAR	Polydimethylsiloxane-Carboxen	Polidimetilsiloxano-Carboxen
PDMS-DVB	Polydimethylsiloxane-Divinylbenzene	Polidimetilsiloxano-Divinilbenceno
PE/XPE	Polyethylene/Halogenated polyethylene	Polietileno/Polietileno halogenado
PeBDE	PentaBrominated Diphenyl Ether	Éter de difenilo pentabromado
PET	Polyethylterephthalate	Polietilentereftalato
PP	Polypropylene	Polipropileno
PPCPs	Pharmaceutical and Personal Care Products	Productos farmacéuticos y de cuidado personal

POPs	P ersistent O rganic P ollutants	C ontaminantes O rgánicos P ersistentes (COPs)
PS/HIPS	P olystyrene/ H igh- i mpact p olystyrene	Poliestireno/Poliestireno de alto impacto
PUR	P olyurethane	Poliuretano
PVC	P olyvinyl chloride	Poli(cloruro de vinilo)

S

SCCNFP	S cientific C ommittee on C osmetic Products and N on- f ood p roducts	Comité científico de productos cosméticos y productos no alimentarios
SPE	S olid P hase E xtraction	Extracción en fase sólida
SPME	S olid P hase M icro E xtraction	Microextracción en fase sólida

T

TeBDE	T etra B rominated D iphenyl E ther	Éter de difenilo tetrabromado
THF	T etrahydrofuran	Tetrahidrofurano
TLC	T hin L ayer C hromatography	Cromatografía en capa fina
Tm		T oneladas m étricas
TOFMS	T ime O f F light M ass	Espectrometría de masas en tiempo de vuelo
TrBDE	T ri B rominated D iphenyl E ther	Éter de difenilo tribromado

U

UPE	U nsaturated p olyester	Poliéster no saturado
------------	---------------------------------------	-----------------------

W

WHO	W orld H ealth O rganization	Organización Mundial de la Salud (OMS)
------------	---	--

ANEXO II: PUBLICACIONES CIENTÍFICAS



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Chromatography A, 985 (2003) 175–183

JOURNAL OF
CHROMATOGRAPHY A

www.elsevier.com/locate/chroma

On-fiber photodegradation after solid-phase microextraction of p,p' -DDT and two of its major photoproducts, p,p' -DDE and p,p' -DDD

María Llompart*, Marta Lores, Mercedes Lourido, Lucía Sánchez-Prado, Rafael Cela

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química, Instituto de Investigación y Análisis Alimentario, Universidad de Santiago de Compostela, E-15706 Santiago de Compostela, Spain

Abstract

The potential of performing photochemical studies in solid phase microextraction (SPME) fibers, “photo-SPME”, to study the photodegradation of p,p' -DDT and two of its major degradation products, p,p' -DDE and p,p' -DDD, is shown. Analyses were carried out by gas chromatography mass spectroscopy detection. DDT was extracted from aqueous solutions using five different commercial coatings. The fibers were then exposed to UV light emitted by a low-pressure mercury lamp. After 30 min of irradiation, the degradation of DDT only occurred in polydimethylsiloxane fibers. The on-fiber degradation kinetics of p,p' -DDT was studied from 2 to 60 min. A large number of photoproducts were generated and their kinetic behavior was studied. In order to clarify the possible photoreaction pathways for DDT, individual water solutions containing p,p' -DDD or p,p' -DDE were prepared and photo-SPME was performed for each compound at different irradiation times. On the basis of the photoproducts identified, some photodegradation pathways are proposed. Finally, aqueous photodegradation studies followed by SPME were performed and compared to the photo-SPME. This work will show the enormous potential of photo-SPME to perform photodegradation studies.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Photodegradation; Solid-phase microextraction; DDT; DDE; DDD; Pesticides

1. Introduction

Light is involved in a large number of reactions in the atmosphere, in natural waters, on soil and in living organisms. Photochemical reactions are the main way of eliminating organic substances in the atmosphere and they play a significant role in the degradation of slightly biodegradable compounds in surface waters. Special attention is focused on the

fate of organic pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and pesticides, which are widely distributed in the environment [1].

Although the use of DDT has been banned in developed countries, it is still manufactured and used in other countries: its widespread use in the past has led to worldwide contamination of the food chain with this pesticide and its major degradation products [2].

Because DDT solubility in water is very low, early work on DDT photochemistry was carried out in organic solvents such as alkanes and alcohols [3–6],

*Corresponding author. Tel.: +34-981-563-100x14387; fax: +34-981-595-012.

E-mail address: qblvrlgb@usc.es (M. Llompart).

but these solvents, especially the alkanes, are poor mimics of water, the environmental solvent; however, some work in water has been done [7]. Hong et al. [7] studied the photodegradation of DDT in water and they proposed different photodegradation pathways based mainly in reactions of reductive dechlorination, oxidation, isomerization and chlorination.

Solid phase microextraction (SPME) is a suitable technique which has been successfully applied to the extraction of persistent organic pollutants (POPs) [8–13]. This technique has the advantage of simplicity and allows very low limits of detection (LODs). SPME is of increasing interest in the field of pesticide residue analysis. Recently, headspace SPME (HS-SPME) has also been used to determine pesticide compounds in water [14,15] and other kinds of samples [16–18].

In various publications, SPME has been applied in photodegradation studies of different pollutants such as PCBs [19] and pesticides [20] in water samples. But in these studies SPME only acts as a technique to extract the samples after photodegradation. SPME is used only as the extraction technique and not as the photoreaction support. This means that extraction selectivity could play an important role in the obtained information because only readily extractable photoproducts will be seen. In contrast, if photolysis takes place directly on the SPME fiber, photoproducts will be generated in the coating, and all, with the exception of the very volatile, will be determined simultaneously with the primary compounds.

Very recently, the possibility of performing photochemical studies in SPME fibers has been demonstrated [21,22]. This new analytical tool, “photo-SPME”, has been successfully applied to study the photodegradation kinetics of PCBs. Photoproducts were generated in the SPME coating and could thus be studied without the need of any additional sample preparation steps. Photo-SPME and aqueous photodegradation of PCBs were also extensively studied and compared.

In this paper, the potential of this new technique, photo-SPME, to study the photodegradation of some representatives of another group of POPs, the pesticides, is shown. *p,p'*-DDT and some of its major photoproducts were extracted from aqueous solutions by different coatings, and the fibers were then

exposed to UV light emitted by a low-pressure mercury lamp. Finally, the fibers were inserted into the injector port and GC–MS analyses were carried out. Under the photo-experimental conditions of this study, DDT was only degraded using PDMS fibers. After confirming the photolysis of DDT in PDMS (thermal and dark test were also run), kinetic studies were carried out. A large number of products were detected and their kinetics were also studied. In addition, some reasonable photodegradation pathways of DDT were also proposed on the basis of product identification. Most of these pathways were coincident with those proposed by Hong et al. [7]. Some aqueous photodegradation studies were also carried out to confirm the parallelism between photo-SPME and aqueous photolysis.

The aim of this paper is not to present an exhaustive study of the photoreactive behavior of DDT but to show the tremendous potential of photo-SPME to perform these kinds of studies.

2. Experimental

2.1. Reagents and materials

The compounds used in this study, *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD and *p,p'*-DDE, were supplied by Supelco (Supelco, Bellefonte, PA, USA). Isooctane individual stock solutions of 2000 $\mu\text{g/g}$ were prepared. Water solutions (20 ng/ml) were prepared by dilution of a pesticide intermediate acetone solution of 20 $\mu\text{g/ml}$. All the remaining solvents (analytical grade) used were purchased from Merck (Mollet del Vallés, Barcelona, Spain).

2.2. GC–MS analysis

Analyses were carried out on a Varian 3800 gas chromatograph (Varian Chromatography Systems, Walnut Creek, CA, USA), equipped with a 1079 split/splitless injector and an ion trap mass spectrometer Varian Saturn 2000 (Varian Chromatography Systems). Experimental parameters were as follows: column: BP-1, 25 m \times 0.32 mm I.D., 0.17- μm film; temperature program: 60 $^{\circ}\text{C}$, hold 2 min, rate 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 115 $^{\circ}\text{C}$, hold 5 min, rate 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 175 $^{\circ}\text{C}$, rate 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 250 $^{\circ}\text{C}$, hold for 2 min,

rate 5 °C/min to a final temperature of 280 °C, hold for 10 min. Helium was employed as carrier gas, with a flow of 1.4 ml/min. Injector was programmed to return to the split mode after 2 min from the beginning of a run. Split flow was set at 50 ml/min. Injector temperature was held constant at 270 °C. Trap, manifold and transfer line temperatures were 50, 120 and 280 °C, respectively. The mass spectrometer was used in the positive electron impact mode at 70 eV. A mass range of 45–325 u was scanned. The automatic gain control was selected, and the electron multiplier was set at a nominal value of 1600 V.

2.3. Solid-phase microextraction and photodegradation procedures

Commercially available 100- μ m polydimethylsiloxane (PDMS), 65 μ m polydimethylsiloxane–divinylbenzene (PDMS–DVB), 85 μ m polyacrylate (PA), 74 μ m Carboxen–polydimethylsiloxane (CAR–PDMS) and 65 μ m Carbowax–divinylbenzene (CW–DVB) fibers housed in manual SPME holders were used (Supelco).

A 5-ml aliquot of a water sample containing the target compounds was placed in a 22-ml headspace vial. The vial was sealed with a headspace aluminum cap with a PTFE-faced septum. Then the vial was immersed in a water bath at 100 °C and allowed to equilibrate for 5 min before extraction. The fiber was then exposed to the headspace over the water (HS-SPME) for 30 min and thermally desorbed in the GC injection port for 5 min.

A laboratory photoreactor model was used for photolysis experiments: two low-pressure mercury lamps (8–10 W) were so arranged that the subject to be irradiated was easily positioned. For on-fiber photodegradation experiments, after HS-SPME extraction, the SPME fiber with the analytes already adsorbed, was subjected to 254-nm irradiation for the required time (2–60 min) in an efficient hood which complied with security conditions. For aqueous photodegradation experiments, two 3-ml portions of an aqueous solution containing the 10-PCB mixture were both placed in synthetic quartz precision cells and submitted to UV radiation as described above. After the required irradiation time (2–60 min), 5 ml of the photolized solution were placed in a 22-ml

headspace vial and subjected to the same SPME procedure.

For every set of experiments a control extraction (same SPME procedure but without irradiation) was carried out.

2.4. Dark and thermal tests

Dark tests were carried out by placing the fiber inside a glass vial and covering the whole device with aluminum foil; the irradiation was kept as in the remainder of the experiments. For thermal tests, a laboratory heater kept at 50 °C was used, a sufficiently high temperature taking into account that inside the photoreactor the temperature never reaches more than $\text{ambient} \pm 1$ °C, due to efficient cooling devices.

3. Results and discussion

3.1. SPME preliminary experiments

In preliminary studies the five commercial SPME fibers described in the Experimental section, were used. The purpose of these studies was to establish the viability of performing on-fiber photodegradation studies of DDT. A spiked water solution with 10 ng/ml of DDT was prepared and 5-ml aliquots were extracted by the different fibers using the experimental conditions indicated in the Experimental section. The fibers were then desorbed in the GC injector and GC–MS analyses were performed. In a second set of experiments, 5-ml aliquots of the same solution were extracted by the different fibers and each fiber was then exposed to UV radiation for 30 min. The results for both sets of experiments, showing the responses without and with irradiation for the various fibers, are summarized in Table 1. Comparing the results of all the fibers without irradiation (after conventional SPME), it is evident that PDMS has the highest extraction efficiency. Furthermore, a comparison of the change in response after UV irradiation (photo-SPME) is only statistically significant for PDMS fiber. For this coating the peak area obtained in the irradiation experiments was ~2% of that obtained without irradiation. These results indicate that photodegradation of DDT only

Table 1

Responses obtained (area counts) for HS-SPME experiments without irradiation and with irradiation of the SPME coatings

	PDMS	CAR-PDMS	PDMS-DVB	PA	CW-DVB
No irradiation	1 234 325±31 997	81 297±2030	877 557±117 644	113 352±22 223	869 254±53 583
UV irradiation	14 453±2296	74 201±18 452	828 616±76 916	125 953±7314	772 000±39 650

takes place using one of the tested coatings (PDMS), under the irradiation conditions used in these experiments (low pressure mercury lamp, 18 W and 30 min). Similar behavior had been observed in experiments performed in our laboratory to study the photolysis of PCBs in PDMS and PDMS-DVB fibers (unpublished results).

The absence of photoreactions in four of the tested coatings could be due to several reasons, such as the strong absorption of radiation by the sorbent material, or changes in the molecular configuration of the compound when it is retained in these sorbents. We are currently carrying out further studies to explain the lack of photolysis in these materials.

Several important conclusions can be drawn from these preliminary experiments. Firstly, PDMS is the most efficient material for SPME of DDT under the selected experimental conditions; secondly, PDMS is the only fiber suitable for studying the photolytical behavior of DDT; and, thirdly, the other materials, especially PDMS-DVB and CW-DVB, might be good media to extract this analyte (the extraction efficiency is good) while protecting it from light photodegradation in field sampling. In all subsequent studies performed for this research, only PDMS fibers were used.

It is common practice when working in photolysis experiments to check if decreases in analytical

responses are due exclusively to the action of photons or, if in addition, some volatilization or thermal degradation losses have occurred as well. In the current study, dark and thermal tests were also carried out as described in the Experimental section, demonstrating that no losses of analytes through volatilization and/or thermal degradation occurred. Therefore, we can conclude that the clear differences in DDT peak areas obtained in the PDMS experiments with irradiation were due to UV photodegradation.

3.2. Photo-SPME of *p,p'*-DDT and two of its major photoproducts, *p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD

The photoreaction kinetics of DDT were monitored by studying the influence of irradiation time on the extent of photodegradation. The analyte was first extracted and then the fiber was exposed to UV light for the designated time: from 0 up to 60 min. Finally GC-MS analysis was carried out. Area changes after UV exposure were evaluated and the second column of Table 2 summarizes the results obtained expressed as percentage of undegraded compound. As can be seen, the photodegradation of *p,p'*-DDT is quite a fast process and after 20 min only some 2% of the compound remains in the fiber.

In these experiments 15 photoproducts were gen-

Table 2

Percentage of undegraded compound after UV irradiation

Irradiation time (min)	<i>p,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD
0	100	100	100
2	51.4	4.8	83.0
5	39.0	3.5	83.7
10	15.6	2.6	72.7
15	3.4	2.2	48.8
20	2.0	2.7	44.8
30	2.9	2.6	29.8
60	1.2	2.0	10.7

erated and they were identified on the basis of their mass spectra and information found in the literature [3,7]. These compounds are indicated with a “+” sign in the fifth column of Table 3. Their retention times as well as their quantification ions are also included in this table. Of course, these photoproducts were photodegraded as well and Table 4 shows the responses obtained for these compounds at different irradiation times. Responses have been normalized and a value of 100 has been assigned to the maximum response yielded for each compound. Most of these photoproducts showed a maximum peak area for DDT irradiation time of 2–10 min. After 60 min most of the compounds could still be detected. Figs. 1a and 2 show the quantification ion chromatograms obtained for 0, 5 and 30 min of photo-SPME for DDT and some of its photoproducts, respectively. In Fig. 1a, the decrease in DDT response with increase in UV irradiation time can be observed. At 30 min, DDT has almost been completely degraded. For the photoproducts no response is observed for 0 min of irradiation, while for 5 and 30 min the peak corresponding to each photoproduct can be observed.

In order to clarify the possible photoreaction pathways for DDT, individual water solutions containing *p,p'*-DDD or *p,p'*-DDE were prepared and photo-SPME was performed for each compound at different irradiation times. The ion chromatograms of

Table 4

Normalized responses obtained for some *p,p'*-DDT photoproducts after UV irradiation

Irradiation time (min)	P2	P4	P6	P7	P8
0	0	0	0	0	17.0
2	0	74.6	100	0	64.0
5	55.8	100	36.7	65.9	100
10	80.6	97.8	45.2	100	91.9
15	100	82.0	48.2	96.4	70.5
20	72.3	72.1	45.2	82.1	48.8
30	58.7	52.6	46.2	69.9	44.4
60	26.5	31.1	30.6	34.3	8.9

these compounds for 0, 5 and 30 min of photolysis are shown in Fig. 1b and c. The degradation kinetics for these analytes are also shown in Table 2 (third and fourth columns), where the amount of compound (%) that remains in the fiber after different irradiation times is indicated. As can be seen the degradation for DDE is very fast and almost none of the compound remains after 2 min of photolysis. On the other hand, DDD is much more resistant to photodegradation and after 30 min ~30% of the compound is still undegraded. After 60 min 11% of the compound remains in the fiber.

As occurred with the DDT photolysis study, some degradation products have been detected and they are listed in Table 3 (sixth and seventh columns).

Table 3

Photoproducts generated in the on-fiber photodegradation of *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD

t_R (min)	Key	Photoproduct	Quantification ion	Photoproducts of		
				<i>p,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD
22.09	P1	bis-(4-Chlorophenyl)methane	201	+		
24.22	P2	1,1-Diphenyl-2,2-dichloroethene	178	+		
25.29	P3	2,2-bis(4-Chlorophenyl)ethylene	178		+	
26.01	P4	4,4'-Dichlorobenzophenone	139	+	+	
26.46	P5	9 <i>H</i> -Fluorene-9-dichloromethylene)	246		+	
27.88	P6	3,6-Dichloro-9-methylene-fluorene	246	+	+	+
28.20	P7	4,4'-Dichlorobenzhydrol	139	+		
28.35		DDMU (1)	212	+		+
29.74		DDMU (2)	212	+	+	+
29.92		DDE (1)	318		+	
30.39		DDE (2)	318	+	+	
30.57	P8	2-(4-Chlorophenyl)-2-phenyl-1,1-dichloroethane	201	+		+
31.42		<i>p,p'</i> -DDE	318	+		
32.14		<i>p,p'</i> -DDD	235	+		
32.86	P9	(Dichloroethenyldene)bis-phenol	280	+	+	

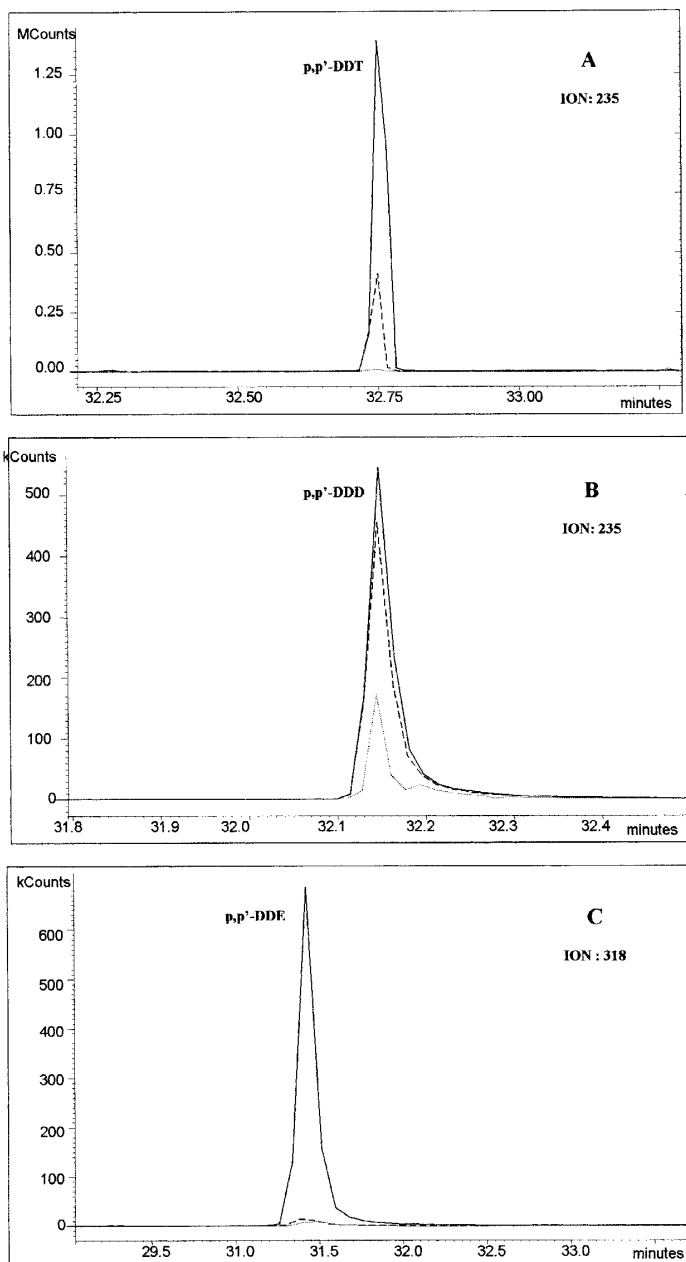


Fig. 1. Quantification ion chromatograms, obtained for 0 (—), 5 (---) and 30 (· · ·) min of UV irradiation, for (A) *p,p'*-DDT, (B) *p,p'*-DDD and (C) *p,p'*-DDE.

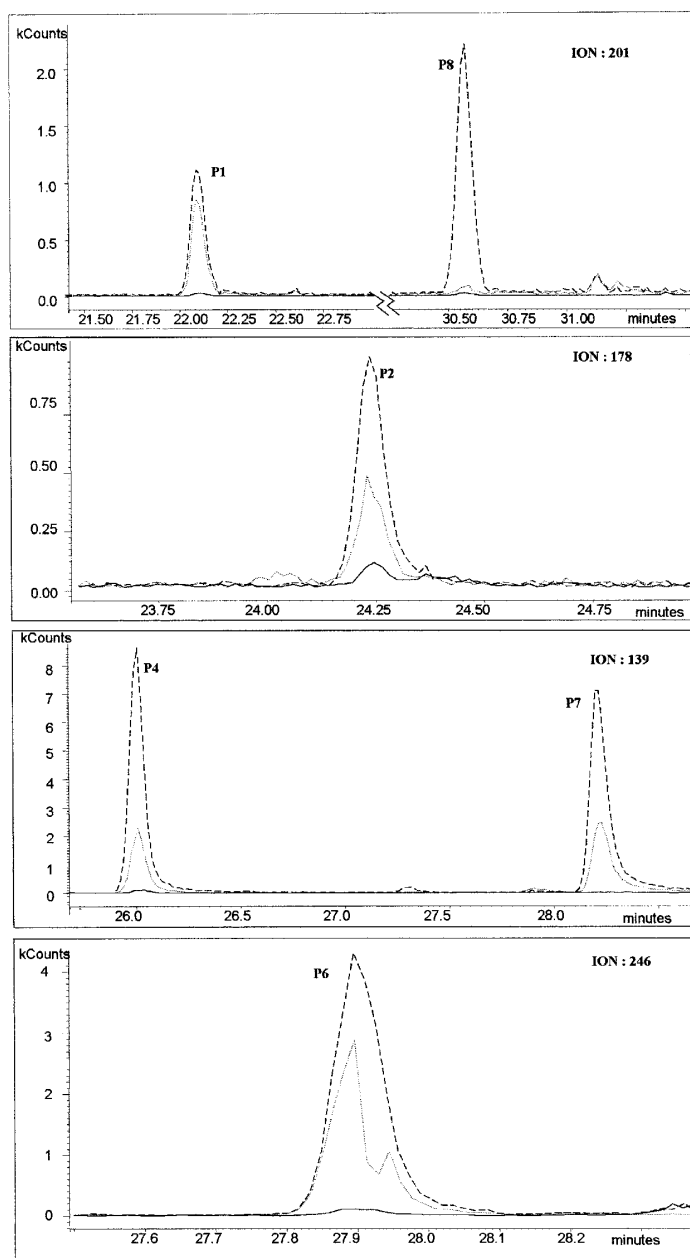


Fig. 2. Quantification ion chromatograms, obtained for 0 (—), 5 (---) and 30 (···) min of UV irradiation, for some photoproducts of *p,p'*-DDT.

3.3. Photodegradation pathways

Considering the photodegradation products obtained in the photo-SPME studies of DDT, DDE and DDD and with the aid of information found in the literature [3,7], the degradation pathways of DDT are proposed in Fig. 3.

The photoproduct generation mechanisms were the following: successive dechlorination to generate less chlorinated derivatives, loss of HCl from the precursors, oxidation, isomerization, and formation of a C–C bond between the two aromatic rings.

Three of the photoproducts, P2, P7 and P1 were found only in the photo-SPME of DDT.

DDMU has been found as photoproduct of *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD. This compound must be the precursor of P3, through replacement of a β chlorine by a hydrogen radical, and P6, through loss of HCl and formation of a bond between the two aromatic rings.

The formation of P8, found as photoproduct of DDT and DDD, must occur through reductive dechlorination of either of them.

P4 has been found as a photoproduct of DDT and DDE and could be formed through oxidation of DDE and DDMU.

P9 appears as a photoproduct of DDT and DDE, and P5 as photoproduct of DDE. The precursor of both compounds could be DDE producing P9 through substitution of aromatic chlorines by OH radicals and P5 through loss of Cl and HCl and formation of a bond between the two aromatic rings.

Some isomeric photoproducts of DDE and DDMU were also found and, therefore, isomerization must be another photodegradation mechanism.

Most of the proposed mechanisms fit quite well with those proposed by Hong et al. [7] for the photodegradation of DDT in water.

3.4. Comparison of photo-SPME and aqueous photodegradation of *p,p'*-DDT

Sets of experiments were performed in order to compare photo-SPME and aqueous photodegradation of *p,p'*-DDT. In these experiments, 6-ml aliquots of water containing 20 ppb of the selected

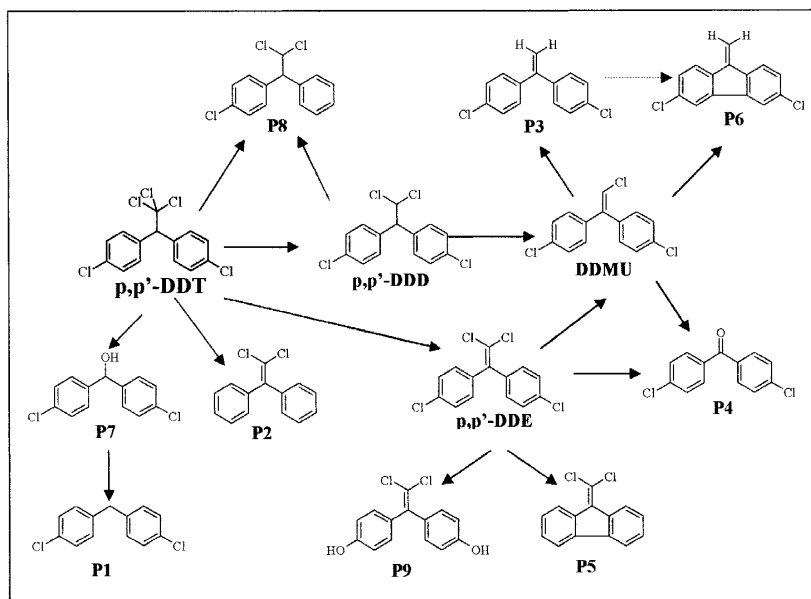


Fig. 3. Proposed photodegradation pathways of DDT, DDD and DDE.

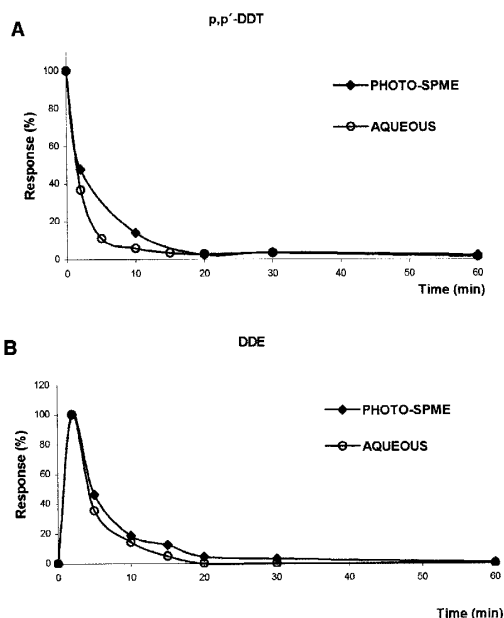


Fig. 4. Photo-SPME versus aqueous photolysis of DDT. Kinetic curves for (A) *p,p'*-DDT and (B) DDE (photoproduct).

analyte were exposed to UV irradiation for different periods of time (from 0 to 60 min) and then HS-SPME GC–MS analysis was performed. The kinetic curves obtained were compared with those obtained for photo-SPME (Fig. 4a). The results show that DDT on-fiber photodegradation is slightly slower than aqueous photodegradation. In Fig. 4b the on-fiber and aqueous kinetic curves for DDE are shown. Again, aqueous photodegradation was slightly slower but the two kinetic curves were completely analogous. As has been already demonstrated for PCBs [21,22], on-fiber photolysis also mimics the aqueous photolytic behavior of these particular compounds quite well.

Acknowledgements

This research was supported by project

PGIDT99MA23701 (Consellería de Medio Ambiente, Xunta de Galicia). L.S.P. is indebted to the Xunta de Galicia for a doctoral grant.

References

- [1] O. Hutzinger, *Environmental Photochemistry, The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2, Springer, Berlin, 1999, Part L.
- [2] Draft Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD, US Department of Health and Human Services, Washington DC, September 2000, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- [3] F.L. Lepine, F. Brochu, S. Milot, O.A. Mamer, Y. Pepin, *J. Agric. Food. Chem.* 42 (1994) 2012.
- [4] F.L. Lepine, *J. Agric. Food. Chem.* 39 (1991) 2112.
- [5] L.L. Miller, R.S. Narang, *Science* 169 (1970) 368.
- [6] J.R. Plimmer, U.I. Klingebiel, B.E. Hummer, *Science* 167 (1970) 67.
- [7] J. Hong, J.S. Yoo, S. Jung, K.J. Kim, *Anal. Sci.* 13 (1997) 15.
- [8] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley–VCH, New York, 1997.
- [9] J. Pawliszyn, *Applications of Solid Phase Microextraction*, R.S.C. Chromatography Monographs, Royal Society of Chemistry, London, 1999.
- [10] D. Potter, J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 298.
- [11] J. Langenfeld, S. Hawthorne, D. Miller, *Anal. Chem.* 68 (1996) 144.
- [12] P. Landin, M. Llompart, M. Lourido, R. Cela, *J. Microcol. Sep.* 13 (2001) 275.
- [13] T. Gorecki, R. Mindrup, J. Pawliszyn, *Analyst* 121 (1996) 1381.
- [14] B.D. Page, G.J. Lacroix, *J. Chromatogr. A* 757 (1997) 173.
- [15] C. Aguilar, A. Penalver, E. Pocurrul, J. Ferre, F. Borral, R.M. Marce, *J. Chromatogr. A* 844 (1999) 425.
- [16] R.A. Doong, P.L. Liao, *J. Chromatogr. A* 918 (2001) 177.
- [17] M. Moreno, A. Garrido, J.L. Martínez, M. Mateu, F. Olea, N. Olea, *J. Chromatogr. B* 760 (2001) 1.
- [18] W.H. Ho, S.J. Hsieh, *Anal. Chim. Acta* 428 (2001) 111.
- [19] C. Rhofir, J. Hawari, *J. Chromatogr. A* 873 (2000) 53.
- [20] V.R. Herbert, C. Hoonhout, G.C. Miller, *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000) 1916.
- [21] M. Lores, M. Llompart, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela, *Chemosphere* 47 (2002) 607.
- [22] M. Lores, M. Llompart, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 963 (2002) 37.



Application of solid-phase microextraction to the study of the photochemical behaviour of five priority pesticides: “on-fiber” and aqueous photodegradation[☆]

Lucia Sanchez-Prado, Maria Llompart*, Marta Lores,
Carmen Garcia-Jares, Rafael Cela

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química, Instituto de Investigación y Análisis Alimentario, Universidad de Santiago de Compostela, Avda. das Ciencias s/n, 15706 Santiago de Compostela, Spain

Received 8 March 2004; received in revised form 26 June 2004; accepted 6 July 2004

Abstract

Solid-phase microextraction (SPME) is applied to study the photochemical degradation of five priority pesticides: atrazine, alachlor, aldrin, dieldrin, endrin. Analyses were carried out by gas chromatography–mass spectrometry. The possibility of studying the photochemical degradation of the target compounds in solid-phase microextraction fibers, “photo-SPME”, is evaluated employing different SPME coatings. The target analytes were extracted from aqueous solutions using different commercial coatings and then, the fibers were exposed to UV light. Results indicated that on-fiber photodegradation takes place in a considerably major extent using PDMS coating for an irradiation time of 30 min. On-fiber photodegradation kinetics of each analyte were determined by UV irradiation of the PDMS for different times. A large number of photoproducts were generated and they were tentatively identified by means of their mass spectra and with the aid of literature. In this way, main photodegradation mechanisms could be postulated. Aqueous photodegradation studies followed by SPME were performed and compared with photo-SPME. All the photoproducts detected in the aqueous experiments were previously found in the photo-SPME experiments. This study shows the potential of photo-SPME to evaluate the photo-transformation of organic pollutants.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Solid-phase microextraction; Photodegradation; Pesticides; Atrazine; Alachlor; Aldrin; Dieldrin; Endrin

1. Introduction

Pesticide is any substance or mixture of substances intended for preventing, destroying, repelling or mitigating any pest. This term is applied to herbicides, fungicides and various other substances used to control pests. Pesticides can cause harm to humans, animals or the environment because

they are designed to kill or otherwise adversely affect living organisms. The health effects of pesticides depend on the type of pesticide.

Atrazine (*s*-triazine herbicides member) is one of the most frequently used pesticides in agriculture in the United States and is the most commonly detected in ground and surface water due to its wide use, and its ability to persist in soil and to move into water. The US Environmental Protection Agency (EPA) has categorised atrazine as a possible human carcinogen. Alachlor, a chloroacetamide herbicide, is a restricted used pesticide considered a likely carcinogen at high doses. Studies indicate chronic effects including hepatotoxicity and eye degeneration with secondary cataract formation. Aldrin, dieldrin and endrin (chlorinated cyclodiene insecticides) are

[☆] Presented at the 3rd Meeting of the Spanish Association of Chromatography and Related Techniques and the European Workshop: 3rd Waste Water Cluster, Aguadulce (Almería), 19–21 November 2003.

* Corresponding author. Tel.: +34 981 563100x14387; fax: +34 981 595012.

E-mail address: qblvrlgb@usc.es (M. Llompart).

the common names for three closely related chemicals that have been widely used for controlling soil insects. They are considered highly toxic, specially endrin and some of its metabolites, and have been banned in most developed countries.

To evaluate the fate of pesticides in the environment, the influences of both abiotic and biotic factors should be considered. Among the abiotic factors affecting the behaviour of pesticides, photodegradation processes are important and they are involved in the dissipation of these compounds in water, soils and plants. Also it is important to identify photoproducts, which could have biological and toxic properties completely different from those of the original pesticide. Several authors have carried out studies of the photochemical behaviour of these compounds in water [1–7].

Solid-phase microextraction (SPME) [8] has demonstrated to be a suitable technique for the determination of several groups of pesticides in water samples and other matrices [9–13].

In this work, the photochemical behaviour of the five priority pesticides is studied, employing SPME fibers as photoreaction support. "Photo-SPME" has been recently introduced and applied to study the photodegradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) and DDT [14–16]. In this procedure, analytes are exposed to light irradiation after being sorbed in SPME fibers. This powerful tool makes possible to study kinetics of photodegradation of organic compounds. Besides, the generation of photoproducts takes place "in situ" in the SPME fiber, which allows their study, without the need of any additional extraction step. Aqueous photodegradation studies were also performed and compared with photo-SPME to confirm the potential of this new approach.

2. Experimental

2.1. Reagents and materials

Atrazine [1912-24-9], alachlor [15972-60-8], and endrin [72-20-8] were purchased from Sigma–Aldrich (Seelze, Germany). Aldrin [309-00-2], and dieldrin [60-57-1] were supplied by Supelco (Bellefonte, PA, USA). The chemical structures are shown in Table 1.

Analytical grade acetone was supplied by Merck (Mollet del Vallés, Barcelona, Spain). Water solutions were prepared by addition of acetone standard solutions of the compounds.

2.2. Solid-phase microextraction and photodegradation procedures

Commercially available 100 μm polydimethylsiloxane (PDMS), 65 μm polydimethylsiloxane–divinylbenzene (PDMS–DVB), 85 μm polyacrylate (PA) and 74 μm Carboxen–polydimethylsiloxane (CAR–PDMS) fibers housed in a manual SPME holder were used (Supelco).

A 5 mL aliquot of a water sample containing the target compounds was placed in a 10 mL headspace vial and SPME was performed (30 min). Different extraction conditions have been tested: direct SPME and headspace (HS) SPME both at room temperature and at 100 °C. In experiments performed at 100 °C, vials were immersed in a water bath and allowed to equilibrate for 5 min before extraction. After SPME, the fibers were thermally desorbed at 270 °C in the GC injector port for 5 min.

A laboratory photoreactor model equipped with two low-pressure mercury lamps (8–10 W, 254 nm) was used. For on-fiber photodegradation experiments (photo-SPME), after SPME, the fiber with the analytes already absorbed was exposed to 254 nm irradiation for the required time (2–60 min). For aqueous photodegradation experiments 5 mL of an aqueous solution containing the pesticides were placed in synthetic quartz precision cells and submitted to UV radiation. After the required irradiation time (2–60 min), the photolyzed solution was placed in a 10 mL headspace vial and subjected to the SPME procedure.

For every set of experiments, a control extraction (same SPME procedure but without irradiation) was carried out.

2.3. Dark and thermal tests

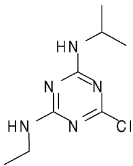
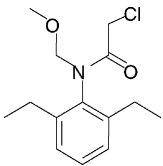
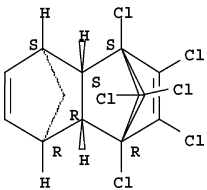
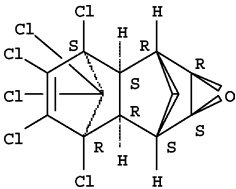
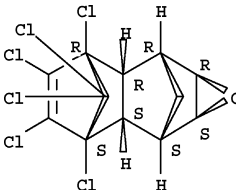
Dark tests were carried out by placing the fiber inside a glass vial and covering the whole device with aluminium foil; the irradiation was kept as in the remainder of the experiments. For thermal tests, a laboratory heater kept at 50 °C was used, temperature high enough taking into account that inside the photoreactors the temperature never reaches more than ambient ± 1 °C, due to the efficient cooling devices. The time of each test was 30 min.

In all the experiments the fiber is finally desorbed in the chromatographic system and GC–MS analysis is performed.

2.4. GC–MS analysis

Analyses were carried out on a Varian 3800 gas chromatograph (Varian Chromatography Systems, Walnut Creek, CA, USA), equipped with a 1079 split/splitless injector and an ion trap mass spectrometer Varian Saturn 2000. Experimental parameters were as follows: column: WCOT Fused Silica, 30 m \times 0.25 mm i.d., coating CP-Sil 8 Low Bleed/MS 0.25 μm ; temperature program: 55 °C, hold 2 min, rate 8 °C/min to 210 °C, hold 20 min, rate 10 °C/min to a final temperature of 280 °C. Helium was employed as carrier gas, with a constant flow of 1.3 mL/min. Injector was programmed to return to the split mode after 2 min from the beginning of a run. Split flow was set at 50 mL/min. Injector temperature was held constant at 270 °C. Trap, manifold and transfer line temperatures were 250, 120 and 280 °C, respectively. The mass spectrometer was used in the positive electron impact mode at 70 eV. The identification and quantification ions for each pesticide are listed in Table 1.

Table 1
Chemical structure, retention time (minutes), quantification and identification ions of the studied pesticides

Compound	Retention time (min)	Chemical structure	Quantification ion	Identification ions
Atrazine	19.52		216	216, 200, 215
Alachlor	21.48		188	188, 238, 160
Aldrin	22.79		293	293, 263, 291
Dieldrin	27.27		277	277, 279, 243
Endrin	28.54		281	281, 279, 245

3. Results and discussion

3.1. Preliminary experiments

Initially, different extraction conditions have been tested employing PDMS fibers. A spiked water solution with 20 ng/mL of each pesticide was prepared and 5 mL aliquots were extracted by direct SPME and headspace SPME, both at 25 and 100 °C. The samples were magnetically stirred. After extraction (30 min) the fiber was desorbed in the GC injector and the GC–MS analyses were performed. In these experiments, the highest responses were obtained in the following conditions: direct SPME and room temperature (25 °C). Therefore, these conditions were fixed for the rest of experiments.

Comparative experiments employing four commercial SPME fibers (see Section 2) have been carried out. The purpose of these studies was to establish the viability of performing on-fiber photodegradation studies of the target compounds. The concentration of each analyte in the working water solutions was 200 ng/mL. Aliquots of 5 mL were extracted by the different fibers using the selected extraction conditions indicated above. The fibers were then desorbed in the GC injector and GC–MS analyses were performed. In a second set of experiments, 5 mL aliquots of the same solution were extracted and each fiber was then exposed to UV radiation for 30 min. Table 2 summarizes the results obtained for both set of experiments. As can be seen, the most efficient fibers for the extraction of the different pesticides were: PDMS–DVB and PA for atrazine, PDMS–DVB for alachlor,

Table 2
Photodegradation experiments employing different commercial SPME fibers

Compound	Experiment	PDMS	PDMS–DVB	PA	CAR–PDMS
Atrazine	No irradiation	206829	776617	830768	149763
	UV irradiation	22751	716303	830150	163745
Alachlor	No irradiation	634206	1877537	607726	1345925
	UV irradiation	2663	1824413	510673	1310347
Aldrin	No irradiation	2315405	985046	856072	1805534
	UV irradiation	161384	683064	547182	1188007
Dieldrin	No irradiation	2123237	1884834	1815751	2590430
	UV irradiation	198522	1392290	1135131	2009411
Endrin	No irradiation	1839688	2042690	1690808	1871338
	UV irradiation	25019	1923035	1524669	1725744

Responses obtained without irradiation and after 30 min of irradiation.

and PDMS for aldrin. For dieldrin and endrin all the fibers gave approximately the same response.

In Table 2, the change in analytical response after UV irradiation (photo-SPME) is also shown. This change is clearly significant for PDMS fiber. For this coating, the responses after UV irradiation were between 0.5 and 12% of the initial responses. Dark and thermal tests performed with this fiber (see below in this section), as well as the detection of a large number of photoproducts in the fiber confirm the photodegradation of the five target analytes in PDMS coating. Photodegradation in the other coatings is also confirmed due to the generation of various photoproducts but it took place in a considerably minor extent. This different speed of degradation between PDMS and the other coatings could be due to the aggregation state of the coatings. PDMS is the only one exclusively constituted for a liquid phase, which could explain the major speed of photodegradation in this material. Consequently, photodegradation studies were carried out employing PDMS fiber.

Dark and thermal tests (see Section 2) were carried out to check if decreases in analytical response after UV irradiation of the PDMS coating were only due to the action of photons or, if in addition, some volatilization or thermal degradation losses have occurred as well. Table 3 shows the results obtained for both test (time: 30 min) compared with the ones ob-

Table 3
Comparative responses obtained after dark test, thermal test and UV irradiation of the PDMS coating (30 min)

	Response (%)		
	Dark test	Thermal test	UV exposition
Atrazine	101	98	12
Alachlor	99	88	<1
Aldrin	72	76	7
Dieldrin	100	117	9
Endrin	101	119	2

tained after 30 min of UV irradiation of the fiber. Responses are expressed as percentage of the response obtained without any treatment. As can be seen, there are no losses of analytes through volatilization and/or thermal degradation with the exception of aldrin, which confirms the on-fiber photodegradation of atrazine, alachlor, dieldrin and endrin. Aldrin shows a decrease in the analytical response in dark and thermal tests of about 25% for both dark and thermal test. Considering that the reduction of response obtained in the irradiation experiments was greater than 92%, the photodegradation of this analyte is also confirmed. Furthermore, the formation of photoproducts in UV experiments confirm the photodegradation of aldrin, as well as of the rest of the pesticides studied (see Section 3.3).

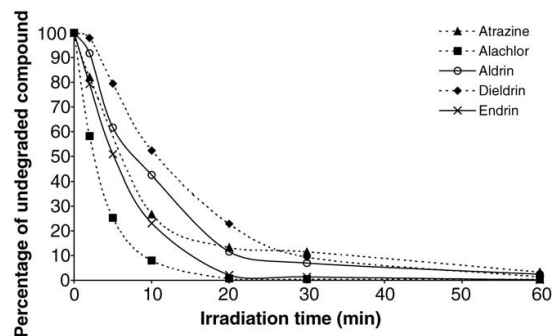


Fig. 1. Kinetics of degradation obtained in photo-SPME experiments. Responses are expressed as percentage of undegraded compound.

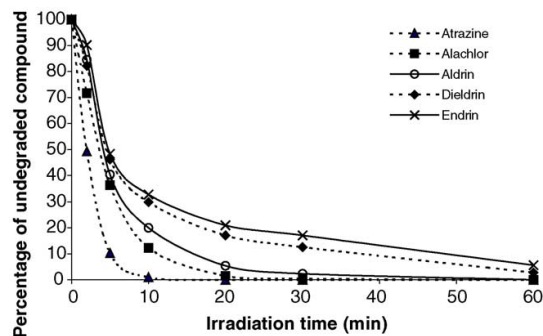


Fig. 2. Kinetics of degradation obtained in aqueous photodegradation experiments. Responses are expressed as percentage of undegraded compound.

Table 4
Photoproducts generated in the photo-SPME and aqueous photodegradation of atrazine

Key	Photoproduct	Quantification ion	Identification ions	Photo-SPME	Aqueous photodegradation
At1	<i>N</i> -(1-Methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine	138	138, 153, 111	+	
At2	<i>N</i> -Ethyl- <i>N'</i> -(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine	181	181, 166, 138	+	
At3	6-Chloro- <i>N</i> -ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	145	145, 173, 158	+	
At4	6-Chloro- <i>N</i> -(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine	172	172, 187, 145	+	
At5	4,6-Bis[(1-methylethyl)amino]-1,3,5-triazin-2(1H)-one	196	196, 211, 169	+	+

Table 5
Photoproducts generated in the photo-SPME and aqueous photodegradation of alachlor

Key	Photoproduct	Quantification ion	Identification ions	Photo-SPME	Aqueous photodegradation
A11	<i>N</i> -(2,6-Diethylphenyl)methylethylamine	146	146, 118, 161	+	
A12	Diethylbenzenamine	134	134, 149, 119	+	
A13	8-Ethyl-3,4-dihydro-1-methyl-2(1H) quinolinone	121	121, 161, 136	+	+
A14	7-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indole	132	132, 147, 117	+	
A15	7-Ethyl <i>N</i> -methylindoline	161	161, 133, 119	+	
A16	8-Ethyl-1-methoxymethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolinone	160	160, 132, 191	+	+
A17	<i>N</i> -(2,6-Diethylphenyl)- <i>N</i> -methylacetamide	161	161, 146, 178	+	+
A18	Alachlor metabolite	219	219, 160, 174	+	
A19	2-Oxo- <i>N</i> -(2,6-diethylphenyl)- <i>N</i> -(methoxymethyl) acetamide	188	188, 217, 146	+	
A110	2-Hydroxy- <i>N</i> -(2,6-diethylphenyl)- <i>N</i> -(methoxymethyl) acetamide	188	188, 160, 219	+	+

3.2. Photo-SPME and aqueous photodegradation

To establish the photodegradation kinetics of these compounds, the influence of the UV irradiation time on analytical response has been studied. For these studies a water solution containing 200 ng/mL of each analyte was prepared (the concentration of atrazine was 2 µg/mL). The analytes were first extracted and then the fiber was exposed to UV light for different periods of time (0–60 min); subsequently, GC–MS analyses were carried out. Peak area changes were evaluated and Fig. 1 summarizes the results obtained expressed as percentage of undegraded compound. As can be seen, the “on fiber” photodegradation of the target pesticides is a quite fast

process and after 30 min, the percentages of undegraded compounds ranged from 0.5% (alachlor) to 12% (atrazine). After 60 min of irradiation less than 4% of all the analytes remains in the fiber.

Another series of experiments was performed in order to compare photo-SPME and aqueous photodegradation of the target pesticides. In these experiments, aliquots of the water solution were exposed to UV irradiation for different periods of time (from 0 to 60 min) and then SPME–GC–MS analyses were performed. Fig. 2 shows the results obtained. The behaviour of the analytes in these experiments is quite similar to the one obtained in the photo-SPME experiments.

Table 6
Photoproducts generated in the photo-SPME and aqueous photodegradation of aldrin

Key	Photoproduct	Quantification ion	Identification ions	Photo-SPME	Aqueous photodegradation
P1	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₃	230	230, 195, 152	+	+
P2	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₃	195	195, 230, 152	+	+
P3	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄	221	221, 187, 259	+	+
P4	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₃	193	193, 230, 259	+	+
P5	C ₁₂ H ₉ Cl ₅	229	229, 187, 259	+	+
P6	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄	229	229, 259, 187	+	+
P9	C ₁₂ H ₉ Cl ₅	259	259, 222, 186	+	+
P25	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	311	311, 229, 275	+	+
P27	C ₁₂ H ₉ Cl ₅	259	259, 221, 187	+	+
P29	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄	222	222, 187, 259	+	+
P32	C ₁₂ H ₈ Cl ₄ O ₂	233	233, 197, 263	+	+
Dieldrin		277	277, 279, 243	+	+
P35	C ₁₂ H ₈ Cl ₅ O ₂	268	268, 131, 196	+	+
P37	C ₁₂ H ₈ Cl ₄	259	259, 222, 187	+	+
P38	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₆	364	364, 195, 230	+	+
P40	C ₁₂ H ₉ Cl ₅	293	293, 258, 221	+	+
P43	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₆	331	331, 295, 257	+	+

Table 7
Photoproducts generated in the photo-SPME and aqueous photodegradation of dieldrin

Key	Photoproduct	Quantification ion	Identification ions	Photo-SPME	Aqueous photodegradation
P7	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	209	209, 175, 275	+	
P10	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	275	275, 195, 175	+	
P16	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	275	275, 187, 259	+	+
P18	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	277	277, 209, 187	+	
P22	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	195	195, 230, 277	+	
P24	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	245	245, 209, 311	+	+
P25	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	311	311, 229, 173	+	+
P26	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	245	245, 283, 209	+	+
P28	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	309	309, 275, 209	+	
P30	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	245	245, 209, 311	+	+
P31	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	243	243, 325, 219	+	
P36	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	209	209, 311, 273	+	+
P39	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	283	283, 247, 311	+	+
P42	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	209	209, 245, 311	+	+
P45	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₆ O	281	281, 245, 345	+	+

Both studies (photo-SPME and aqueous photodegradation) were also performed using a water sample containing 20 ng/mL of each analyte (the concentration of atrazine was 200 ng/mL). Similar kinetics of degradation were obtained in spite of the different concentration level of the sample used (10-fold lower).

In addition, individual studies of all target pesticides have been carried out. No significant differences in the photodegradation kinetics were obtained. These individual studies permit to confirm the origin of each potential photoproduct generated. In these studies, dieldrin appears as a photoproduct of aldrin, which could explain the different kinetic behaviour observed in individual and mixture studies for this compound.

3.3. Identification of photoproducts

A large number of photoproducts were detected in these experiments and they were tentatively identified on the basis of their mass spectra and with the aid of literature

[2,6,7,17–22]. Tables 4–8 summarize the generated photoproducts for each pesticide in individual studies for photo-SPME and aqueous photodegradation.

As can be seen in these Tables 4–8, all the photoproducts obtained in the aqueous photodegradation experiments were found in photo-SPME experiments. But some photoproducts identified in photo-SPME experiments do not appear when the water is exposed to UV irradiation. This fact can be explained taking into account that in “on-fiber” photodegradation, photoproducts are generated “in situ” on the fiber without additional steps of extraction. In aqueous photodegradation studies, photoproducts are generated in the solution and then, they must be extracted by SPME.

Proposed photodegradation pathways for atrazine are shown in Fig. 3. The main photoproduct is generated through the chlorine atom loss (At2). This photoproduct can lose the ethyl group (At1). The dechlorination of the molecule is a key step in the atrazine photodegradation since the dechlorinated product of atrazine loses the phytotoxicity of its parent

Table 8
Photoproducts generated in the photo-SPME and aqueous photodegradation of endrin

Key	Photoproduct	Quantification ion	Identification ions	Photo-SPME	Aqueous photodegradation
P8	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₄ O	283	283, 209, 247	+	+
P11	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	211	211, 247, 175	+	
P12	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	175	175, 211, 277	+	
P13	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₃ O	211	211, 175, 277	+	
P14	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₃ O	211	211, 247, 277	+	
P15	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	277	277, 312, 247	+	+
P17	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₃ O	315	315, 279, 243	+	+
P19	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	247	247, 211, 275	+	+
P20	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	211	211, 175, 275	+	
P21	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	211	211, 277, 175	+	
P23	C ₁₂ H ₈ Cl ₄ O ₂	298	298, 214, 143	+	
P26	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	245	245, 283, 311	+	+
P30	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	245	245, 209, 311	+	+
P33	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	283	283, 311, 247	+	+
P34	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	311	311, 245, 211	+	+
P39	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	283	283, 311, 247	+	+
P41	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄ O	283	283, 245, 209	+	+
P44	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₆ O	345	345, 281, 380	+	+

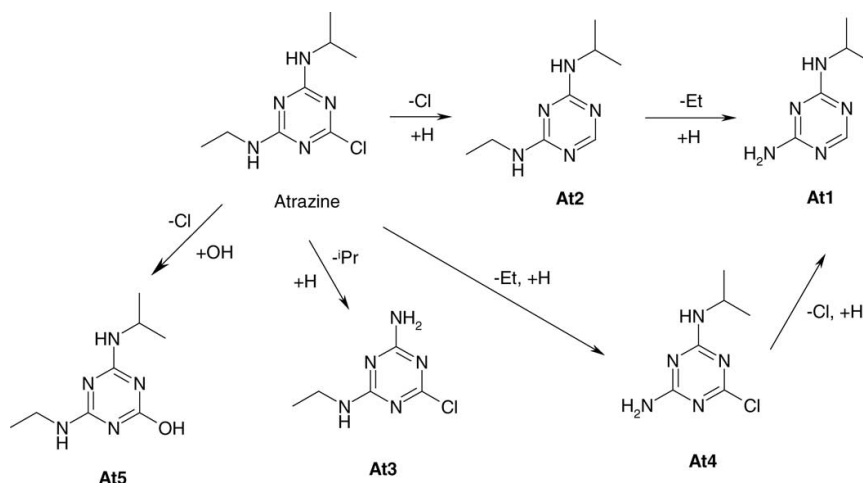


Fig. 3. Tentative photodegradation pathways of atrazine.

compound. This photoproduct have been also identified for Texier et al. [6]. Atrazine also undergo ethyl (At4) or isopropyl group loss (At3). Other studies confirm the formation of desethylatrazine [5,6]. In addition a hydroxilated photoproduct has been identified (At5). This photoproduct is generated when a hydroxyl group substitutes the chlorine atom.

The postulated photoproduct generation mechanisms for alachlor are the following: reduction (e.g. A1, A2), cyclation (e.g. A3, A5, A6) and dechlorination (A7) (see Table 5). Most photoproducts have been identified in photo-SPME experiments whereas in aqueous photodegradation only A3, A6, A7 and A10 were found. Several authors studied photodegradation of alachlor [17–22], and they have found some of the photoproducts identified in this study.

Photodegradation mechanisms of aldrin, dieldrin and endrin, three chlorinated cyclodiene pesticides, are similar. They have similar structures, furthermore dieldrin and endrin are structural isomers. The most important degradation mechanisms is successive dechlorination. Ivie and Casida [1] confirm dechlorination as the main photodegradation pathway for these chlorinated cyclodiene insecticides. Besides this reaction, photoproducts proceeding from reductions, oxidations and isomerizations have been also identified. Fig. 4 show the quantification ion chromatograms of aldrin, dieldrin, endrin and some of their photoproducts, obtained for 0, 20 and 60 min in photo-SPME experiments. In this figure, the degradation of the target analytes and the formation of some photoproducts can be observed. Individual studies have permitted to know the origin of each photoproduct. The tentatively identified photoproducts are presented in Tables 6, 7 and 8. Most of the photoproducts found in photo-SPME appear in aqueous photodegradation experiments. P25 is obtained in the photodegradation of aldrin and in the photodegradation of dieldrin also. P26, P30 and P39 are generated in the photodegradation of dieldrin and endrin.

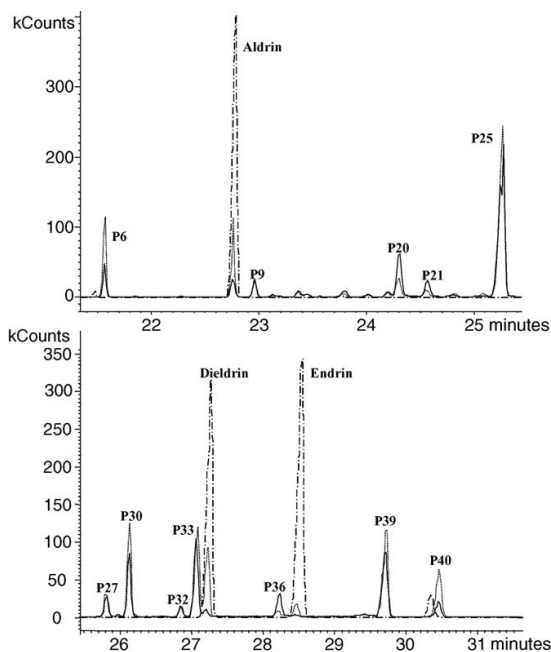


Fig. 4. Quantification ion chromatograms of aldrin, dieldrin, endrin and some of their photoproducts, obtained for 0 (—), 20 (··) and 60 min (—) in photo-SPME experiments.

3.4. Formation-photodegradation kinetics of the photoproducts

Formation-photodegradation kinetics of the photoproducts can be established by photo-SPME. Photoproducts are susceptible to be photodegraded when the fiber is exposed to UV

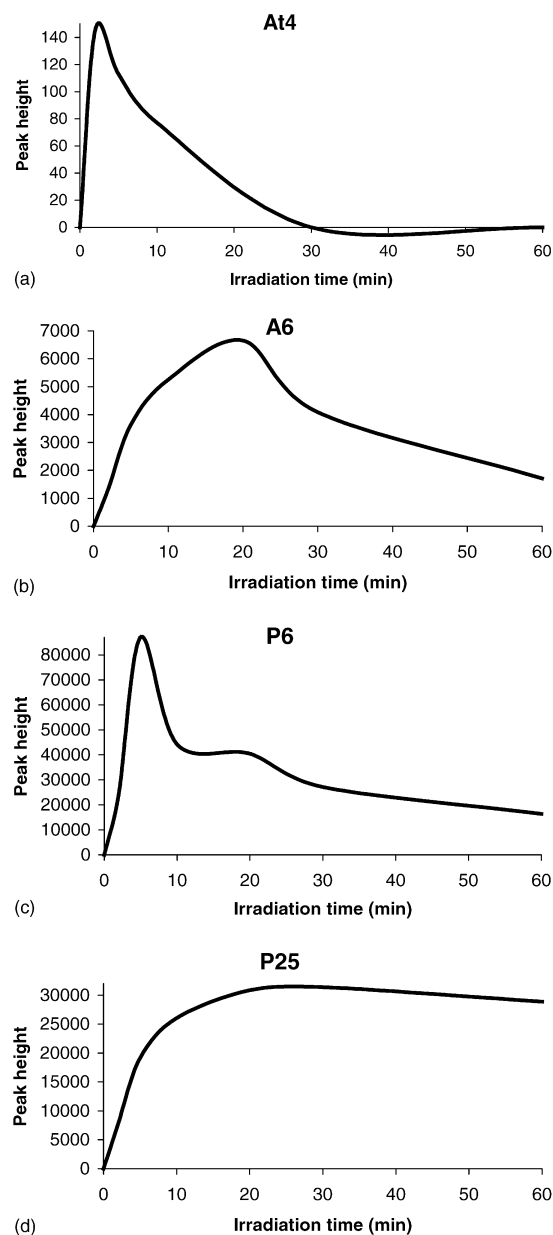


Fig. 5. Formation-photodegradation kinetics of some photoproducts in photo-SPME experiments: (a) Atrazine photoproduct (At4); (b) Alachlor photoproduct (A6); (c) Aldrin photoproduct (P6); (d) Dieldrin photoproduct (P25).

radiation. Thus, Fig. 5 shows the formation-photodegradation kinetics obtained for some photoproducts. Some photoproducts are detected after short irradiation times and afterwards their response decrease clearly; they can be considered easily photodegradable (e.g. At4). Other photoproducts are hardly

photodegradable during the time interval evaluated (e.g. P25). And there is a group of photoproducts which shows an intermediate behaviour (e.g. A6). Similar behaviour has been observed in aqueous photodegradation experiments.

4. Conclusions

In this work, the photochemical behaviour of five priority pesticides has been studied employing a simple and powerful procedure, "photo-SPME". Comparative experiments with four commercial fibers showed that on-fiber photodegradation takes place in a considerably major extent using PDMS coating. The on-fiber photodegradation kinetics were determined by UV-irradiation of the PDMS fiber for different times. Aqueous photodegradation studies followed by SPME were performed and compared with photo-SPME. In both media (PDMS and water), all the analytes were degraded in a short period of time.

The use of SPME fibers as a support for photochemical degradation of organic pollutants allows the in situ generation of photoproducts, avoiding further manipulations of the samples before analysis. In this study, a large number of photoproducts were generated and tentatively identified by means of their mass spectra and with the aid of literature, and photodegradation pathways have been postulated. Formation-photodegradation kinetics of the photoproducts were also established. In summary, the use of photo-SPME constitutes a powerful tool that clearly simplifies monitoring of photo-transformation processes.

Acknowledgements

This research was supported by the projects BQU2002-01944 and BQU2003-02090 from CICYT (Spanish Commission for Research and Development, Ministerio de Ciencia y Tecnología), PGIDT01PXIC23701PN and PGIDT04PXIC23701PN from Xunta de Galicia. L.S.P. would like to acknowledge the CICYT for her doctoral grant.

References

- [1] G.W. Ivie, J.E. Casida, *J. Agric. Food Chem.* 19 (1971) 405.
- [2] E. Evgenidou, K. Fytianos, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 6423.
- [3] K. Lányi, Z. Dinya, *Chromatography (Sup.)* 56 (2002) S149.
- [4] L. Muszkat, M. Halmann, D. Raucher, L. Bir, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 65 (1992) 409.
- [5] G.A. Peñuela, D. Barceló, *J. AOAC Int.* 83 (2000) 53.
- [6] I. Texier, J. Ouazzani, J. Delaire, C. Giannotti, *Tetrahedron* 55 (1999) 3401.
- [7] R.I. Wilson, S.A. Mabury, *J. Agric. Food Chem.* 48 (2002) 944.
- [8] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York, 1997.
- [9] F. Hernández, J. Beltran, F.J. López, J.V. Gaspar, *Anal. Chem.* 72 (2000) 2313.

- [10] D.A. Lambropoulou, V.A. Sakkas, D.G. Hela, T.A. Albanis, J. Chromatogr. A 963 (2002) 107.
- [11] B.A. Tomkins, R.H. Ilgner, J. Chromatogr. A 972 (2002) 183.
- [12] R. Doong, P. Liao, J. Chromatogr. A 918 (2001) 177.
- [13] F.J. López, E. Pitarch, S. Egea, J. Beltran, F. Hernández, Anal. Chim. Acta 433 (2001) 217.
- [14] M. Lores, M. Llupart, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela, J. Chromatogr. A 963 (2002) 37.
- [15] M. Lores, M. Llupart, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela, Chemosphere 47 (2002) 607.
- [16] M. Llupart, M. Lores, M. Lourido, L. Sánchez-Prado, R. Cela, J. Chromatogr. A 985 (2003) 175.
- [17] T.L. Potter, T.L. Carpenter, Environ. Sci. Technol. 29 (1995) 1557.
- [18] S. Chiron, J. Abian, H. Ferrer, F. Sanchez-Baeza, A. Messeger, D. Barceló, Environ. Toxicol. Chem. 14 (1995) 1287.
- [19] S. Mangiapan, E. Benfenati, P. Grasso, M. Terreni, M. Pregolato, G. Pagani, D. Barceló, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 3637.
- [20] S. Hong, A.T. Lemley, J. Chromatogr. A 822 (1998) 253.
- [21] G.A. Peñuela, A. Barceló, J. Chromatogr. A 754 (1996) 187.
- [22] A.C. Hogenboom, W.M.A. Niessen, U.A.Th. Brinkman, Rapid Commun. Mass Spectrom. 14 (2000) 1914.

Photochemical studies of a polybrominated diphenyl ethers (PBDES) technical mixture by solid phase microextraction (SPME)

L. Sánchez-Prado, C. González-Barreiro, M. Lores ^{*}, M. Llompart, C. García-Jares, R. Cela

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química, Instituto de Investigación y Análisis Alimentario (IAA), Universidad de Santiago de Compostela, Avda. das Ciencias SIN, Campus Sur. E-15782, Santiago de Compostela, Spain

Received 19 May 2004; received in revised form 22 December 2004; accepted 13 January 2005
Available online 13 February 2005

Abstract

In this work the photochemical behaviour of a technical mixture of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 and BDE-154) has been studied.

The mixture of BDEs was extracted from aqueous solutions using SPME fibers that were subsequently exposed to different UV irradiation times, procedure so-called *Photo-SPME*. PBDEs photochemical studies in such medium have been accomplished for the first time.

Twenty one different photoproducts, all of them generated by successive bromine atoms losses, have been identified, being their photoformation–photodegradation curves easily determined by the Photo-SPME technique.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Polybrominated diphenyl ethers (PBDES); Photodegradation; UV irradiation; Photo-SPME; GC–MS; Brominated flame retardants (BFR)

1. Introduction

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are brominated flame retardant chemicals (BFR) that are added to manufacture products including paints, plastics and textiles. The estimated global consumption of BFRs

indicates that their usage is on the rise. PBDEs have attracted the most attention due to their high usage patterns and their persistence and hydrophobicity, two characteristics that make them amenable to bioaccumulation and biomagnification (Alaee et al., 2001; Tittlemier et al., 2002).

Since the 80s, several studies had reported the presence of PBDEs in environmental and human samples (Watanabe et al., 1987; Stanley et al., 1991; Watanabe et al., 1995; Noren and Meironyte, 1998; Hyotylainen and Hartonen, 2002; Kuosmanen et al., 2002). The European Community (EU) decided to ban

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 981 563100x14386; fax: +34 981 595012/547141.

E-mail address: qnmllores@usc.es (M. Lores).

pentabromo- and octabromodiphenyl ether products starting from August 2004, based on the risk assessments (Cox and Efthymiou, 2003).

The toxicological concerns about exposure to low environmental concentrations of PBDEs focus on their potential to act as hormone disruptors, neurodevelopment toxics and, in some cases, as carcinogenic agents. In addition, the combustion of these compounds could generate highly toxic products such as polybrominated dibenzofurans (PBDFs) and polybrominated dibenzo-*p*-dioxins (PBDDs) (World Health Organization, 1994; McDonald, 2002; Palm et al., 2002).

PBDEs have similar structures to PCBs, but with an oxygen atom between the aromatic rings. The theoretical number of congeners is 209, and the numbering is analogous to the IUPAC system for numbering PCBs. In practice, not all congeners are used in commercial products. Three major commercial formulations of PBDEs are produced: decaBDE, octaBDE and pentaBDE. Although the most frequently used BFR is decaBDE, lower brominated PBDEs are more often found in environmental samples. The fully brominated deca-BDE congener is poorly absorbed, rapidly eliminated and thus not bioaccumulated; it is likely one of the least bioactive congeners of PBDEs. In contrast, the low molecular weight congeners, tri- to hexa-BDEs are almost completely absorbed, slowly eliminated and highly bioaccumulated (Pijnenburg et al., 1995). Thus, the major PBDEs found in environmental samples have been 2,2',4,4'-tetraBDE (BDE-47), 2,2',4,4',5-pentaBDE (BDE-99) and 2,2',4,4',6-pentaBDE (BDE-100), the three most abundant compounds in the pentaBDE technical mixture studied in this work.

To evaluate the fate of PBDEs in the environment, the influence of both abiotic and biotic factors should be considered. Data on environmental fate, although limited, suggest that biodegradation is not an important degradation pathway, but the photodegradation may play a significant role and it is involved in the dissipation of these compounds in water, soils and plants. Therefore, it is very important to know the photochemical behaviour of PBDEs, their photodegradation kinetics and it is also important to identify photoproducts, which could have biological and toxicological properties completely different from those of the original compounds. Regarding to the photodegradation of these compounds, very few studies are found in literature (Watanabe and Tatsukawa, 1987; Sellstrom et al., 1998; Soderstrom et al., 2004) and mostly concerning decaBDE; showing that this highly brominated BDE undergoes rapid photolytic debromination in organic solvents (hexane, toluene) in the presence of ultraviolet light and sunlight.

Solid-phase microextraction (SPME) is a solvent-free analytical technology, which has the advantage of sim-

ilarity, lower detection limits and good reproducibility. Analytes are extracted from different types of samples with a polymer-coated fused silica fiber (Arthur and Pawliszyn, 1990). Recently, this technique has been applied to the extraction of PBDEs and PBBs in water samples (Polo et al., 2004).

In this work, photochemical behaviour and generated photoproducts of a penta-BDE technical mixture (pentamix) are studied employing *Photo-SPME*. This technique has been recently introduced and applied in the photodegradation studies of different pollutants such as PCBs, DDT and musk compounds (Lores et al., 2002a,b; Llompарт et al., 2003; Sánchez-Prado et al., 2004). This is a powerful tool to carry out photodegradation studies of organic compounds. Besides, the generation of photoproducts takes place “in-situ” in the SPME fiber. Due to their higher concentration on the fibers, Photo-SPME avoids the need of any additional extraction steps for the identification of the generated degradation products. The results shown in this work confirm the potential of the new technique and contribute to the knowledge of the PBDEs photochemical behaviour. These lab studies are considered the first step to characterize their “on-fiber” photochemistry, which will give basic information to develop later studies in real environmental samples.

2. Experimental

2.1. Reagents and materials

PentaBDE technical mixture (pentamix) at 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ in cyclohexane was supplied by Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany). The composition of the commercial pentamix was experimentally confirmed: 2,2',4,4'-tetrabromodiphenylether (BDE-47) 4.1 $\mu\text{g ml}^{-1}$, 2,2',4,4',5-pentabromodiphenylether (BDE-99) 1.2 $\mu\text{g ml}^{-1}$, 2,2',4,4',6-pentabromodiphenylether (BDE-100) 4.1 $\mu\text{g ml}^{-1}$, 2,2',3,4,4'-pentabromodiphenylether (BDE-85) 0.1 $\mu\text{g ml}^{-1}$, 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenylether (BDE-153) 0.23 $\mu\text{g ml}^{-1}$ and 2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenylether (BDE-154) 0.34 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Chemical structures, retention times and quantification and identification ions selected for these compounds are depicted in Table 1.

Intermediate solutions were prepared in acetone (Merck, Mollet del Vallés, Barcelona, Spain, analytical grade). The water was deionized and further purified on a Milli-Q[®] water purification system from Millipore (Bedford, MA, USA). Water solutions containing the target analytes were prepared by appropriate dilution of the acetone standard solutions. The corresponding concentration of all analytes in the working water

Table 1
Chemical structures, retention times and selected ions for the analysis of the target PBDEs compounds

Compound	Chemical structure	Retention time (min)	Quantification ion (<i>m/z</i>)	Identification ions (<i>m/z</i>)
BDE-47		12.72	486	486,488,484
BDE-100		14.49	566	566,564,568
BDE-99		15.14	566	566,564,568
BDE-154		17.22	644	644,646,642
BDE-153		18.67	644	644,646,642

solutions were 0.2 ng ml⁻¹ and 5 ng ml⁻¹, depending on the experiment carried out.

2.2. Solid-phase microextraction and photodegradation procedures

Commercially available 100 μm polydimethylsiloxane (PDMS) fibers housed in a manual SPME holder were used (Supelco, Bellefonte, PA, USA). The fibers were conditioned as recommended by the manufacturer.

A 5 ml aliquot of a water sample containing the target compounds was placed in a 22 ml headspace vial and headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) was performed (30 min) at 100 °C. The vial was immersed in a water bath and allowed to equilibrate for 5 min before extraction.

A laboratory photoreactor model equipped with two low-pressure mercury lamps (8–10 W, 254 nm) was used. For “on-fiber” photodegradation experiments (*Photo-SPME*), after SPME, the fiber with the analytes already absorbed was exposed to 254 nm irradiation for the required time (0–60 min).

When working in photodegradation experiments, it is important to ensure that changes in analytical response are due to the action of photons, and that there are no losses by volatilisation or thermal degradation of analytes. To check these effects, the SPME fiber was

subjected to the dark and thermal tests described elsewhere (Lores et al., 2002a; Llompert et al., 2003) after the target compounds extraction.

In all the experiments, the fiber was finally desorbed in the chromatographic system and GC–MS analysis was performed. Desorption time was set at 5 min and desorption temperature was 280 °C.

2.3. GC–MS analysis

Analyses were carried out on a Varian 3800 gas chromatograph (Varian Chromatography Systems, Walnut Creek, CA, USA), equipped with a 1079 split/splitless injector and coupled to an ion trap mass spectrometer Varian Saturn 2000. Experimental parameters were as follows: column: WCOT Fused Silica, 30 m × 0.25 mm I.D., coating CP-Sil 8 Low Bleed/MS 0.25 μm (Varian Chromatography Systems); temperature program: 60 °C, hold 2 min, rate 30 °C min⁻¹ to 250 °C, rate 5 °C min⁻¹ to a final temperature of 280 °C, hold 8 min. Helium was employed as carrier gas, with a constant flow of 1.2 ml min⁻¹. Injector was programmed to return to the split mode after 2 min from the beginning of a run. Injector temperature was held constant at 280 °C. Trap, manifold and transfer line temperatures were 250, 50 and 280 °C, respectively. The mass spectrometer was operated in the electron ionization (EI) mode at 70 eV.

3. Results and discussion

3.1. Preliminary experiments

The choice of PDMS SPME fibers to establish the viability of performing “on-fiber” photodegradation studies of PBDEs was based on previous photodegradation assays of pesticides and PCBs (Lores et al., 2002a; Llompert et al., 2003). PDMS was confirmed as the only fiber suitable for studying the photochemical behaviour of PBDEs under the selected irradiation conditions (254 nm, 18 W). Moreover, this coating is the most efficient material for the SPME of PBDEs. The extraction conditions used for the photodegradation experiments (see Section 2) have been obtained from a recent study (Polo et al., 2004).

Both dark and thermal tests are usually performed to ensure that any change in analytical response is due to the action of photons. Thus, four sequential experiments were prepared using independent water solutions, each one containing 0.2 ng ml^{-1} of PBDEs “pentamix”. In the first experiment, solutions were extracted by HS-SPME and the fiber was immediately desorbed for GC–MS analysis without further treatment. In the second, after extraction of the target BDEs, the fiber was exposed to the UV radiation for 30 min and then submitted to GC–MS analysis. The last two experiments were the dark and thermal tests.

Fig. 1 shows the results for the three major compounds of the commercial pentamix (BDE-47, BDE-100 and BDE-99), proving that there are no losses of target analytes through volatilization and/or thermal degradation; the only process that takes place is photochemical degradation, with less than 10% of the parent compounds remaining after 30 min of UV exposition. Photodegradation is confirmed by the detection of several photoproducts, as it will be discussed later.

3.2. Photo-SPME

The photoreaction kinetics was monitored by studying the influence of the irradiation time on the extent of

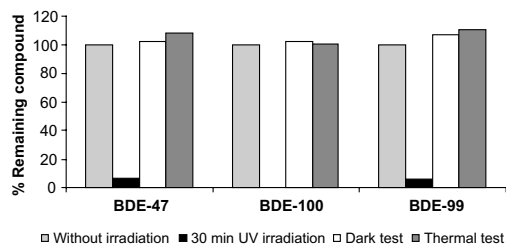


Fig. 1. Obtained results in dark test, thermal test and *Photo-SPME* (30 min) for the three major compounds of the commercial BDE mixture.

“on-fiber” photodegradation of the PBDEs, at two different UV-light powers (8 and 18 W). The compounds were first extracted from their aqueous solutions (total concentration = 5 ng ml^{-1}) and the fiber was then exposed to UV light for selected times: from 0 upto 120 min (five points) with 8 W and from 0 to 60 min (seven points) with 18 W. Subsequently, GC–MS analyses were performed, and peak area changes after UV exposure were evaluated.

The kinetic curves obtained are shown in Fig. 2 (results are expressed as responses relative to that of the non-degraded compound). The five PBDEs manifest comparable photodegradation behaviours for each particular power being disappearance rate fastest with 18 W (Fig. 2b) than with 8 W (Fig. 2a) as it could be expected. After 30 min of UV irradiation, the remainder percentage of initial compounds ranged from 8% (BDE-153) to 16% (BDE-47) when the UV-lamp power is 18 W, and from 22% (BDE-153) to 33% (BDE-47) with 8 W with this power, irradiation time must be duplicated to get similar photodegradation response. The reaction rate seems to be dependent on the degree of bromination: as the number of bromines increases so it does the photodegradation rate, independently of the light power.

The quantification ion chromatograms obtained for 0, 2 and 60 min of UV-irradiation (18 W) for the five

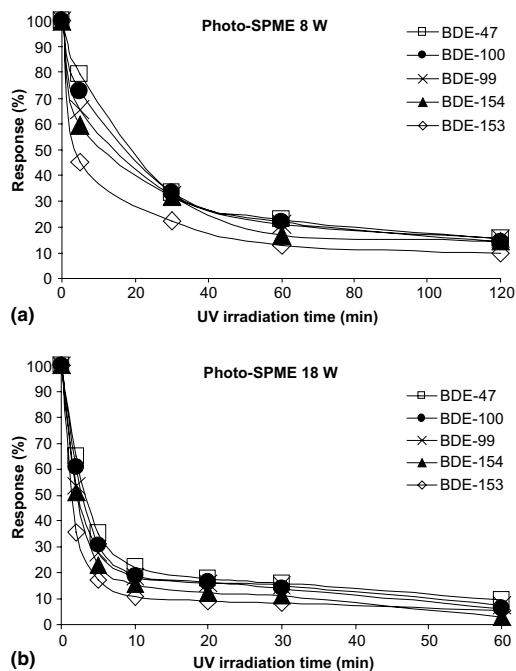


Fig. 2. Kinetic curves obtained in *Photo-SPME* experiments for the five PBDEs: (a) with 8 W UV irradiation power; (b) with 18 W UV irradiation power.

PBDEs in the *Photo-SPME* experiments are shown in Fig. 3: as the UV exposition time increases, the analytical response clearly decreases.

In addition to UV-light power, the influence of pentamix concentration has also been evaluated. Thus, two concentration levels (0.2 ng ml^{-1} and 5 ng ml^{-1}) were employed. In both cases results were similar for all compounds; this fact suggests that photochemical reactions probably follow first order kinetics, because the decrease in reagent amount is an exponential function of irradiation time independently of the initial concentration.

3.3. Identification of photoproducts

Up to twenty one photoproducts (one mono-BDE, four di-BDEs, seven tri-BDEs, eight tetra-BDEs and one penta-BDE) have been tentatively identified on the basis of their mass spectra and with the aid of literature (Alaee et al., 2001). All of them were chromatographically resolved with retention times ranging from 8.14 to 14.34 min in the selected experimental conditions.

Photoproducts are generated by successive bromine atom losses; therefore the main decomposition mechanism is reductive debromination.

Formation–photodegradation kinetics of the photoproducts has been studied, because it is affected by UV irradiation as it does kinetics of the parent compounds. Thus, Fig. 4 shows the curves obtained for the most rep-

resentative photoproducts. As it can be seen from this figure, the maxima responses of the degradation compounds are achieved at short irradiation times; being the Penta-BDE the most easily photodegradable photoproduct during the time range evaluated.

Fig. 5 reflects the quantification ion chromatograms obtained for 0, 10 and 60 min for some photoproducts. There is not response for 0 min of irradiation, while

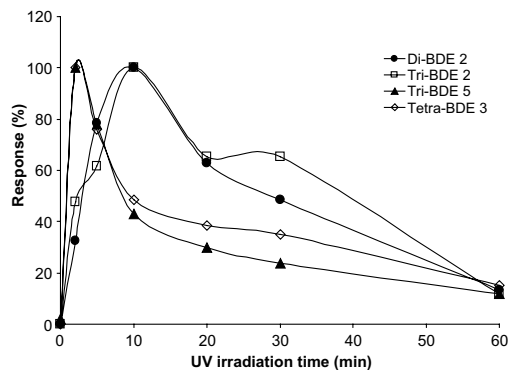


Fig. 4. Formation–photodegradation kinetics of some representative photoproducts obtained in *Photo-SPME* experiments (18 W).

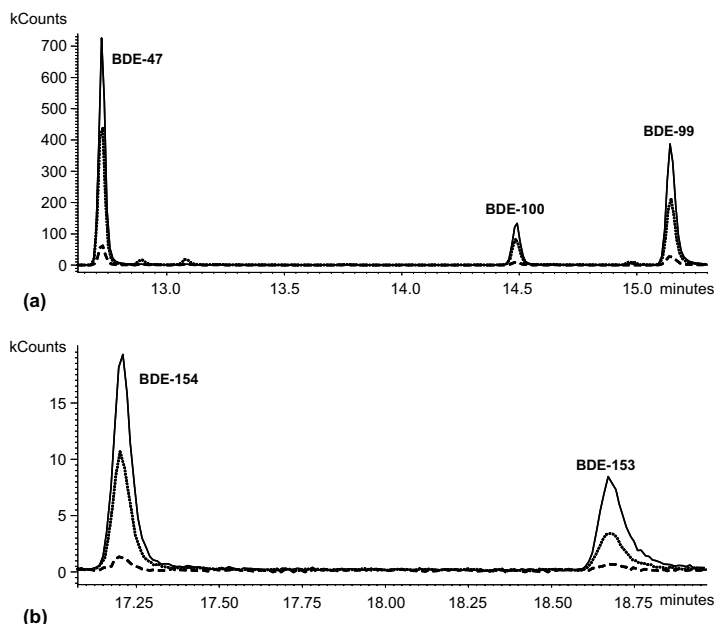


Fig. 3. Quantification ion chromatograms, obtained in *Photo-SPME* experiments for 0 (—), 2 (···) and 60 (---) min of 18 W-UV irradiation: (a) BDE-47, BDE-100 and BDE-99; (b) BDE-154 and BDE-153.

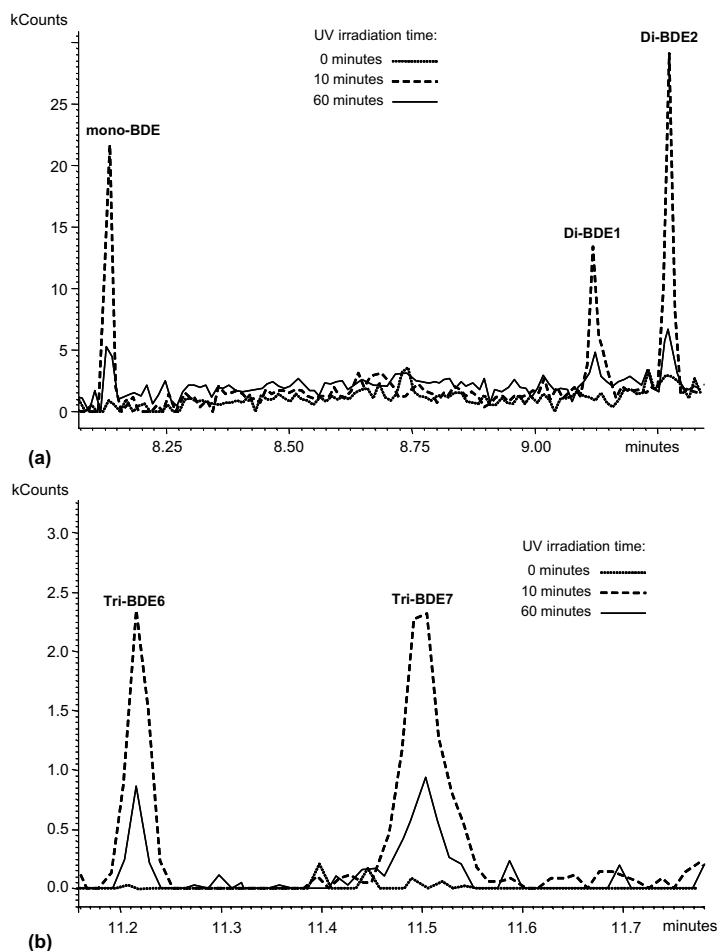


Fig. 5. Quantification ion chromatograms showing the photogeneration–photodegradation of some identified photoproducts (18 W).

for 10 and 60 min the peak corresponding to each photoproduct can be clearly observed.

To our knowledge the present work represents the first attempt to characterize the photochemistry of this PBDEs technical mixture, and as such some points need much more study and effort to better understand the mechanisms involved. At this stage of the study our efforts were most focused on the development of techniques allowing detection of the possible photodegradation products at sufficient concentration levels to permit their characterization. To propose photodegradation pathways for each particular PBDE, individual Photo-SPME studies are being accomplished. Obtained data will be compared with the data for the technical mixture showed in the present paper. These individual studies will also permit apparent rate constants, half-life times

and reaction order calculations, avoiding the possibility of sensitizer/quencher behaviours of the brominated diphenyl ethers in the mixture.

4. Conclusions

In this work, the photochemical behaviour of a technical mixture of PBDEs has been studied employing Photo-SPME. The photodegradation kinetics was monitored at two different UV-light powers and at two different concentration levels. The five components of the mixture have shown comparable photodegradation behaviours for each particular photoreactor power, being disappearance rate faster with 18 W, as it could be expected. The reaction rate seems to be dependent

on the degree of bromination: as the number of bromines increases so it does the photodegradation rate. We can suggest that photochemical reactions follow first order kinetics, because the photodegradation rate is independent of the initial concentration. Finally, twenty one photoproducts have been identified and their photoformation–photodegradation curves have been determined. On the basis of these products, reductive debromination has been confirmed as the main photodegradation pathway.

Acknowledgments

This research was supported by the projects BQU2002-01944 and BQU2003-02090 from CICYT (Spanish Commission for Research and Development, Ministerio de Ciencia y Tecnología). L. Sánchez-Prado would like to acknowledge the Spanish Ministerio de Educación, Cultura y Deporte for her doctoral grant.

References

- Alaee, M., Sergeant, D.B., Ikononou, M.G., Luross, J.M., 2001. A gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (GC/HRMS) method for determination of polybrominated diphenyl ethers in fish. *Chemosphere* 44, 1489–1495.
- Arthur, C.L., Pawliszyn, J., 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.* 62, 2145–2148.
- Cox, P., Efthymiou, P., 2003. Directive 2003/11/ec of the European parliament and of the council of 6 February 2003. *Official J. Eur. Union OJ L42*, 45–46.
- Hytöyläinen, T., Hartonen, K., 2002. Determination of brominated flame retardants in environmental samples. *Trends Anal. Chem. (TrAC)* 21, 13–30.
- Kuosmanen, K., Hytöyläinen, T., Hartonen, K., Riekkola, M.-L., 2002. Pressurized hot water extraction coupled on-line with liquid chromatography–gas chromatography for the determination of brominated flame retardants in sediment samples. *J. Chromatogr. A* 943, 113–122.
- Llompарт, M., Lores, M., Lourido, M., Sánchez-Prado, L., Cela, R., 2003. On-fiber photodegradation after solid-phase microextraction of *p,p'*-DDT and two of its major photoproducts, *p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD. *J. Chromatogr. A* 985, 175–183.
- Lores, M., Llompарт, M., Gonzalez-Garcia, R., Gonzalez-Barreiro, C., Cela, R., 2002a. On-fiber photodegradation studies of polychlorinated biphenyls using SPME-GC–MS–MS: A new approach. *Chemosphere* 47, 607–615.
- Lores, M., Llompарт, M., Gonzalez-Garcia, R., Gonzalez-Barreiro, C., Cela, R., 2002b. Photolysis of polychlorinated biphenyls by solid-phase microextraction “On-fibre” versus aqueous photodegradation. *J. Chromatogr. A* 963, 37–47.
- McDonald, T.A., 2002. A perspective on the potential health risks of PBDEs. *Chemosphere* 46, 745–755.
- Noren, K., Meironyte, D., 1998. Contaminants in Swedish human milk. Decreasing levels of organochlorine and increasing levels of organobromine compounds. *Organohal. Comp.* 38, 1–4.
- Palm, A., Cousins, I.T., Mackay, D., Tysklind, M., Metcalfe, C., Alaee, M., 2002. Assessing the environmental fate of chemicals of emerging concern: A case study of the polybrominated diphenyl ethers. *Environ. Poll.* 117, 195–213.
- Pijnenburg, A.M.C.M., Everts, J.W., de Boer, J., Boon, J.P., 1995. Polybrominated biphenyl and diphenylether flame retardants: Analysis, toxicity, and environmental occurrence. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 141.
- Polo, M., Gomez-Noya, G., Quintana, J.B., Llompарт, M., Garcia-Jares, C., Cela, R., 2004. Development of a solid-phase microextraction gas chromatography/Tandem mass spectrometry method for polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in water samples. *Anal. Chem.* 76, 1054–1062.
- Sánchez-Prado, L., Lores, M., Llompарт, M., Garcia-Jares, C., Lourido, M., Cela, R., 2004. Study of the photoinduced degradation of polycyclic musk compounds by solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1186–1192.
- Sellstrom, U., Soderstrom, G., De Wit, C., Tysklind, M., 1998. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (DeBDE). *Organohal. Comp.* 35, 447–450.
- Soderstrom, G., Sellstrom, U., De Wit, C.A., Tysklind, M., 2004. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether. *Environ. Sci. Technol.* 38, 127–132.
- Stanley, J.S., Cramer, P.H., Thornburg, K.R., Remmers, J.C., Breen, J.J., Schwemberger, J., 1991. Mass spectral confirmation of chlorinated and brominated diphenylethers in human adipose tissues. *Chemosphere* 23, 1185–1195.
- Tittlemier, S.A., Halldorson, T., Stern, G.A., Tomy, G.T., 2002. Vapor pressures, aqueous solubilities, and Henry's law constants of some brominated flame retardants. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 1804–1810.
- Watanabe, I., Tatsukawa, R., 1987. Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sunlight. *Bull. Environ. Cont. Toxicol.* 39, 953–959.
- Watanabe, I., Kashimoto, T., Tatsukawa, R., 1987. Polybrominated diphenyl ethers in marine fish, shellfish and river and marine sediments in Japan. *Chemosphere* 16, 2389–2396.
- Watanabe, I., Kawano, M., Tatsukawa, R., 1995. Polybrominated and mixed polybromo/chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the Japanese environment. *Organohal. Comp.* 24, 337–340.
- World Health Organization (WHO), 1994. *Environmental Health Criteria 192. Flame Retardants: A General Introduction*. Geneva, Switzerland.



Investigation of photodegradation products generated after UV-irradiation of five polybrominated diphenyl ethers using photo solid-phase microextraction

Lucia Sanchez-Prado, Maria Llompart*, Marta Lores, Carmen Garcia-Jares, Rafael Cela

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química, Instituto de Investigación y Análisis Alimentario, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

Available online 21 November 2004

Abstract

In this study, the photoinduced degradation of five polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), BDE-47, BDE-100, BDE-99, BDE-154 and BDE-153, is studied using solid-phase microextraction polydimethylsiloxane fibers as photolytic support. PBDEs are extracted from aqueous solutions using SPME fibers that are subsequently exposed to UV irradiation for different times (from 2 to 60 min). Photodegradation kinetics of the five PBDEs, tentative identification and photochemical behavior of the generated photoproducts, as well as photodegradation pathways, have been studied employing this on-fiber approach technique (photo-SPME) followed by gas chromatography–mass spectrometry analysis. Aqueous photodegradation studies have also been performed and compared with photo-SPME. All the photoproducts detected in the aqueous experiments were previously found in the photo-SPME experiments. In this study, reductive debromination by successive losses of bromine atoms is confirmed as the main photodegradation pathway of PBDEs. A large number of PBDEs were obtained as photoproducts of the five target analytes. Other mechanism of photodegradation observed was intramolecular cyclization from the homolytic dissociation of the C–Br bond; thus, polybromo-dibenzofurans were generated. This work contributes to the study of the photodegradation of PBDEs and shows the potential of photo-SPME to evaluate the photo-transformation of organic pollutants.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Photodegradation; Solid-phase microextraction; Photo-SPME; Brominated flame retardants; Polybrominated diphenyl ethers; Polybrominated dibenzofurans; Gas chromatography–mass spectrometry

1. Introduction

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are a class of compounds widely used as flame retardant additives. The environmental concerns about these substances have risen in the last years and they are now considered as emerging environmental pollutants [1–3]. Three major commercial formulations of PBDEs are produced: deca-BDE, octa-BDE and penta-BDE. In general the lower brominated mixtures are

more toxic than the higher brominated ones. The toxicological concerns about exposure to low environmental concentrations of PBDEs focus on their potential to act as hormone disruptors, neurodevelopmental toxics, and, in some cases, carcinogenic agents. In addition, the combustion of these compounds could generate highly toxic products, such as polybrominated dibenzofurans and polybrominated dibenzo-*p*-dioxins [3–6].

Therefore, it is of great concern to understand the degradation of PBDEs in the environment. Deca-BDE and other highly brominated PBDEs are rapidly debrominated in the environment to less brominated PBDEs as recent studies indicate [7,8]. Biodegradation might not be significant while

* Corresponding author. Tel.: +34 981563100x14387; fax: +34 981595012.

E-mail address: qblvrlgb@usc.es (M. Llompart).

photodegradation appears to be one of the main causes of degradation.

Several authors have investigated the photolytic lability of individual congeners, mainly of decabromo-diphenyl ether, and found that when PBDEs are dissolved in organic solvents, debromination occurs in the presence of UV light [9–12]. Ohta et al. [9] studied the photochemical behavior of deca-BDE in organic and water-like solvent (a mixture of toluene–ethanol–water, 1:3:6) under UV light and sunlight. They observed a rapid photodecomposition of deca-BDE in toluene under UV-light and they confirmed the debromination as the photochemical pattern of the studied compound. Söderström et al. [10] also studied the photodegradation of deca-BDE in different matrices (toluene, silica gel, sand, soil and sediment) under UV-light and outdoor sunlight, showing the same conclusions that Ohta et al. [9], but they identified the presence of polybrominated dibenzofurans (PBDFs) in some of the analyzed samples. Photodegradation studies have rarely been performed on other PBDE congeners than BDE-209. Recently, however, Peterman et al. [13] briefly reported on sunlight photolysis of a mixture of 39 PBDEs in triolein. Also, in a very recent study Eriksson et al. [12] examined the UV-light degradation rate of individual PBDE congeners in methanol, tetrahydrofuran and methanol–water mixtures. They observed that the rate of photodecomposition of PBDEs seems to be dependent on the degree of bromination; the lower brominated congeners degrade slowly, whereas the octa- and deca-BDE congeners decompose rapidly. In addition, they studied the decomposition products of BDE-209. Several nona-, octa-, hepta- and hexa-BDEs were identified, whereas, the generated compounds with less than six bromine atoms were tentatively identified as PBDFs.

The aim of this work is to contribute to the study of the photodegradation of PBDEs, employing a new, simple and fast methodology called photo solid-phase microextraction (photo-SPME). In this study, the compounds included—BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 and BDE-154—are the most abundant congeners in penta-BDE commercial formulations which are considered as the most toxic ones [14]. In addition, three of these compounds—BDE-47, BDE-99 and BDE-100—are the PBDE congeners most commonly found in environmental samples. SPME is a suitable technique for the extraction of persistent organic pollutants that has been recently applied to the determination of PBDEs [15]. The possibility of performing photochemical studies in SPME fibers has been demonstrated [16–21]. In this technique, after the extraction of the target compounds, the fiber is exposed to light for a selected period of time. Finally analyses are performed by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS).

Photo-SPME presents the well-known advantages of SPME and permits to simplify the classical way to carry out photochemical studies. Moreover, as the photoproducts are generated “in situ” in the fiber coating, they are directly analyzed, so sample manipulation and possible losses of photoproducts are minimized. Thus, photodegradation kinetics of

the five studied PBDEs, photodegradation pathways, identity and photochemical behavior of generated photoproducts have been determined by photo-SPME. Among the generated photoproducts, various polybromo-dibenzofurans have been found.

In this work, SPME was also used to extract photoproducts in direct photodegradation of aqueous solutions containing PBDEs, through experiments conducted in the classical way (extraction after irradiation), in order to compare photo-SPME and aqueous photodegradation. Close photodegradation behavior was observed in both cases and the generation of the same photoproducts was confirmed.

2. Experimental

2.1. Reagents and materials

2,2',4,4'-Tetrabromo-diphenyl ether (BDE-47); 2,2',4,4',5-pentabromo-diphenyl ether (BDE-99), 2,2',4,4',6-pentabromo-diphenyl ether (BDE-100), 2,2',4,4',5,5'-hexabromo-diphenyl ether (BDE-153) and 2,2',4,4',5,6'-hexabromo-diphenyl ether (BDE-154) at 50 µg/mL in nonane were supplied by Wellington Labs. (Techno Spec, Barcelona, Spain). Water solutions of each PBDE (2 ng/mL) were prepared by the addition of an intermediate acetone solution of 2 µg/mL. All solvents used (analytical grade) were purchased from Merck (Mollet del Vallés, Barcelona, Spain).

2.2. GC–MS analysis

Analysis were performed using a Varian 3800 gas chromatograph (Varian Chromatography Systems, Walnut Creek, CA, USA) equipped with a 1079 split/splitless injector and a Saturn 2000 ion trap mass spectrometer (Varian Chromatography Systems). The system was operated by Saturn GC–MS WorkStation v5.4 software. Experimental parameters were as follows: column HP-5MS, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film; temperature program: 60 °C, hold 2 min, rate 15 °C/min to 250 °C, rate 5 °C/min to a final temperature of 280 °C, hold for 8 min. Helium was employed as carrier gas, with a constant flow of 1.2 mL/min. Injector was programmed to return to the split mode after 2 min from the beginning of a run. Injector, trap, manifold and transfer line temperatures were 280, 250, 120 and 280 °C, respectively. The mass spectrometer was used in the positive electron ionization mode at 70 eV with automatic gain control. A range of *m/z* 100–650 was scanned at a scan rate of 1 s/scan. Multiplier was set at a nominal value of 1850 V.

2.3. Solid-phase microextraction and photodegradation procedures

A headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) sampling procedure for PBDEs was taken from that

previously described by Polo et al. [15]. This procedure is, in general, characterized by a relative standard deviation (R.S.D.) minor than 12%. In brief, 10-mL of a water sample are placed in a 22-mL vial, and heated for 5 min at 100 °C in a thermostated bath. The fiber, 100 μ m polydimethylsiloxane (PDMS) (Supelco), is then exposed to the headspace above the sample for 30 min and finally desorbed in the GC injection port for 3 min.

A laboratory photoreactor model was used for photolysis experiments; this photoreactor is equipped with two low-pressure mercury lamps (8–10 W). In the experiments performed with 18 W power, both lamps are switched on, whereas in 8 W experiments, only the lamp with 8 W power is used. In photo-SPME experiments, after the extraction, the SPME fiber with the analyte already absorbed is irradiated for the selected time.

In the aqueous photodegradation experiments, aliquots of solutions containing each PBDE are placed in synthetic quartz precision cells and submitted to UV radiation. After the irradiation period, the solution is placed in 22-mL vials and subjected to the same SPME procedure indicated above. For each set of experiments an extraction control (same SPME procedure but without irradiation) is carried out.

3. Results and discussion

Based on previous studies regarding on on-fiber photodegradation of different organic compounds, PDMS coating is the suitable fiber to perform photo-SPME [16–19]. With other available coatings, such as polydimethylsiloxane–divinylbenzene (PDMS–DVB), the extent of photodegradation was very limited. In addition, PDMS is the most suitable coating to extract PBDEs [15]. Therefore, all the experiments in this study were performed using PDMS SPME fibers.

The photoreaction kinetics of each individual PBDE was monitored by studying the influence of irradiation time on the analytical response. Five series of experiments were carried out, one for each compound. The analytes were first extracted from aqueous solutions and then, the fiber was exposed to UV light (18 W) for the selected time. Finally, GC–MSD analysis was carried out (see Section 2 for more details). Table 1 summarizes the obtained results, expressed as percentage of compound that remains in the fiber after

Table 1
Percentage of compound that remains in the fiber after UV irradiation (18 W)

Irradiation time (min)	Percentage of undegraded compound (%)				
	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153
0	100	100	100	100	100
2	32	30	30	23	28
5	5	8	10	9	15
10	1	<1	<1	<1	5

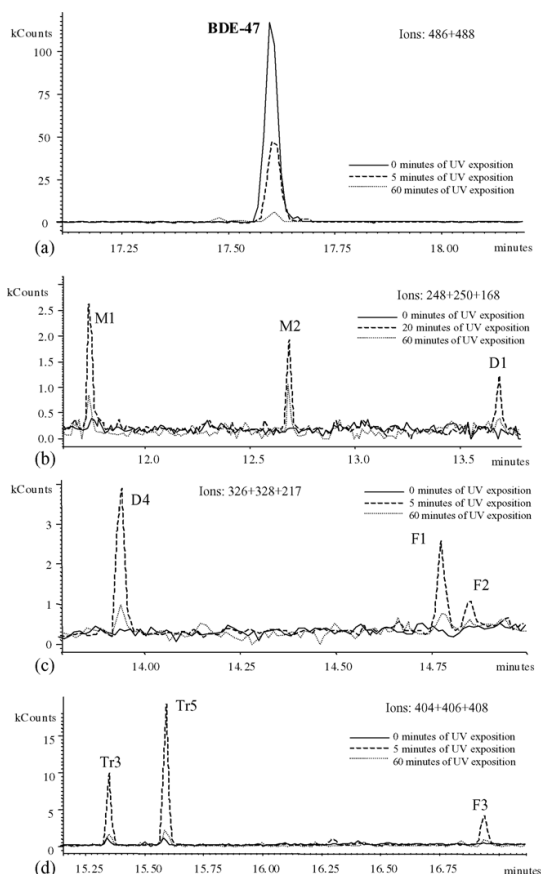


Fig. 1. Ion chromatograms showing the photodegradation of BDE-47 (a) and ion chromatograms showing the photoformation–photodegradation of the generated photoproducts (b–d). See Table 2 for compound identification.

UV exposition, normalized to time zero. As can be seen, after 10 min of irradiation, photodegradation is practically complete. This fast photodegradation makes difficult to follow the photodegradation pathways and to identify the possible generated photoproducts. So, the same experiments were repeated working at lower nominal power (8 W). The irradiation time selected was from 0 to 60 min (seven points). Figs. 1a and 2a show the quantification ion chromatograms obtained for 0, 2 and 60 min of irradiation for BDE-47 and BDE-99. In these graphs, the decrease in analytical response as the UV exposition time increases can be clearly observed. All PBDEs manifest comparable photodegradation behaviors and they are rapidly photodegraded. After 20 min of UV irradiation, the percentage of response is lower than 10% for all PBDEs. The amount of compound that remains in the fiber after 60 min of irradiation ranged from <1% (BDE-99) to 4% (BDE-154).

Other series of experiments was performed in order to compare photo-SPME and aqueous photodegradation of

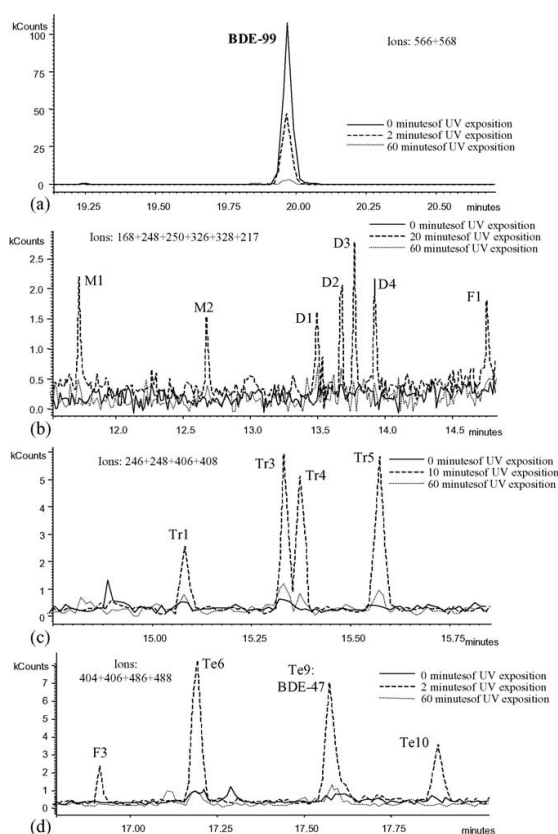


Fig. 2. Ion chromatograms showing the photodegradation of BDE-99 (a) and ion chromatograms showing the photoformation-photodegradation of the generated photoproducts (b–d). See Table 2 for compound identification.

the target PBDEs. In these experiments, aliquots of water containing the target PBDE were exposed to UV irradiation for different periods of time (from 0 to 20 min, five points) and then HS-SPME–GC–MS analyses were performed. Fig. 3 shows the overlaid results of the experiments of photo-SPME and aqueous photodegradation for BDE-47, BDE-100, BDE-99, BDE-154 and BDE-153. These results are presented as percentage of compound that remains in the fiber after the UV exposition. As it can be seen, also in aqueous solution all the studied compounds undergo photodegradation, showing kinetics that were slightly faster.

Table 2 summarizes the more than 30 photoproducts obtained in the photo-SPME experiments. Photoproducts are characterized by their retention times and by their mass spectra. Most of the generated photoproducts were tentatively identified as less brominated PBDEs. Thus, reductive debromination by successive losses of bromine atoms is confirmed as the main photodegradation pathway of PBDEs.

As can be seen in Table 2, two mono-BDE (M1, M2), four di-BDE (D1–D4), five tri-BDE (Tr1–Tr5), 10 tetra-

BDE (Te1–Te10), and seven penta-BDE (P1–P7), have been found. Three of the target analytes—BDE-47, BDE-99, BDE-100—were also obtained as photoproducts of some of the other target compounds. On the basis of the mass spectra of each photoproduct, it is possible to distinguish between homologous (different number of bromine atoms), but it is not possible to know the positions that are occupied by these bromine atoms. The most probable debromination route is to dehalogenate on the most substituted ring. This is a general trend for PCBs [16,17,22,23] and it appears also to be the most probable for PBDEs [13]. Nevertheless, other possible dehalogenation patterns, as well as possible isomerizations cannot be discarded.

Fig. 4 shows all the possible photoproducts obtained by successive losses of bromine atoms of BDE-47 assuming debromination on the most substituted ring. Thus, two tri-BDEs, three di-BDEs and two mono-BDEs might be generated. As can be seen in Table 2 same number of photoproducts were confirmed as photoproducts of BDE-47. Fig. 1b and c show the ion chromatograms corresponding to the generated photoproducts of this compound. In Fig. 2, the degradation of BDE-99 and the formation of different debrominated photoproducts is clearly appreciated. The different debrominated congeners are gradually formed. In this way, after the first minutes of photodegradation (2 min) the most abundant congeners are the tetra-BDEs (Fig. 2d); after 10 min, the tri-BDE photoproducts are the predominant ones (Fig. 2c). The less chlorinated congeners mono- and di-BDEs appears later and their maximum response is reached after 20 min (Fig. 1b). BDE-47 is generated as a photoproduct of BDE-99, thus, all the photoproducts found in the photodegradation of BDE-47 were also found in the photodegradation of BDE-99 (see Table 2).

The photodegradation of BDE-100 produced also the formation of mono-, di-, tri- and tetra-BDE congeners (see Table 2). Two tri-BDEs, two di-BDEs and two mono-BDEs were also identified in the photodegradation of BDE-99. BDE-47 is obtained as a photodegradation product of BDE-100. Thus, the two tri-BDEs, two of the di-BDEs and the two mono-BDEs found in the photodegradation of BDE-47 were also identified in the photodegradation of BDE-100.

Fig. 5 shows the possible penta- and tetra-BDE photoproducts of BDE-153 generated following the mechanism of serial losses of bromine atoms, assuming debromination on the most substituted ring. The same number of BDE-photoproducts with equivalent number of bromine atoms have been found (see Table 2). One of the penta-BDEs generated in the photodegradation of BDE-153 is BDE-99. BDE-47 is also generated as photoproduct of BDE-153.

Similarly, the photodegradation of BDE-154 produced the sequential formation of penta-, tetra-, tri-, di- and mono-BDEs (see Table 2). BDE-99, BDE-100 and BDE-47 were among the photoproducts found.

In this study was also possible to estimate the percentage of photoproduct generation in the photodegradation of each target BDE. As an example, percentages of penta- and tetra-

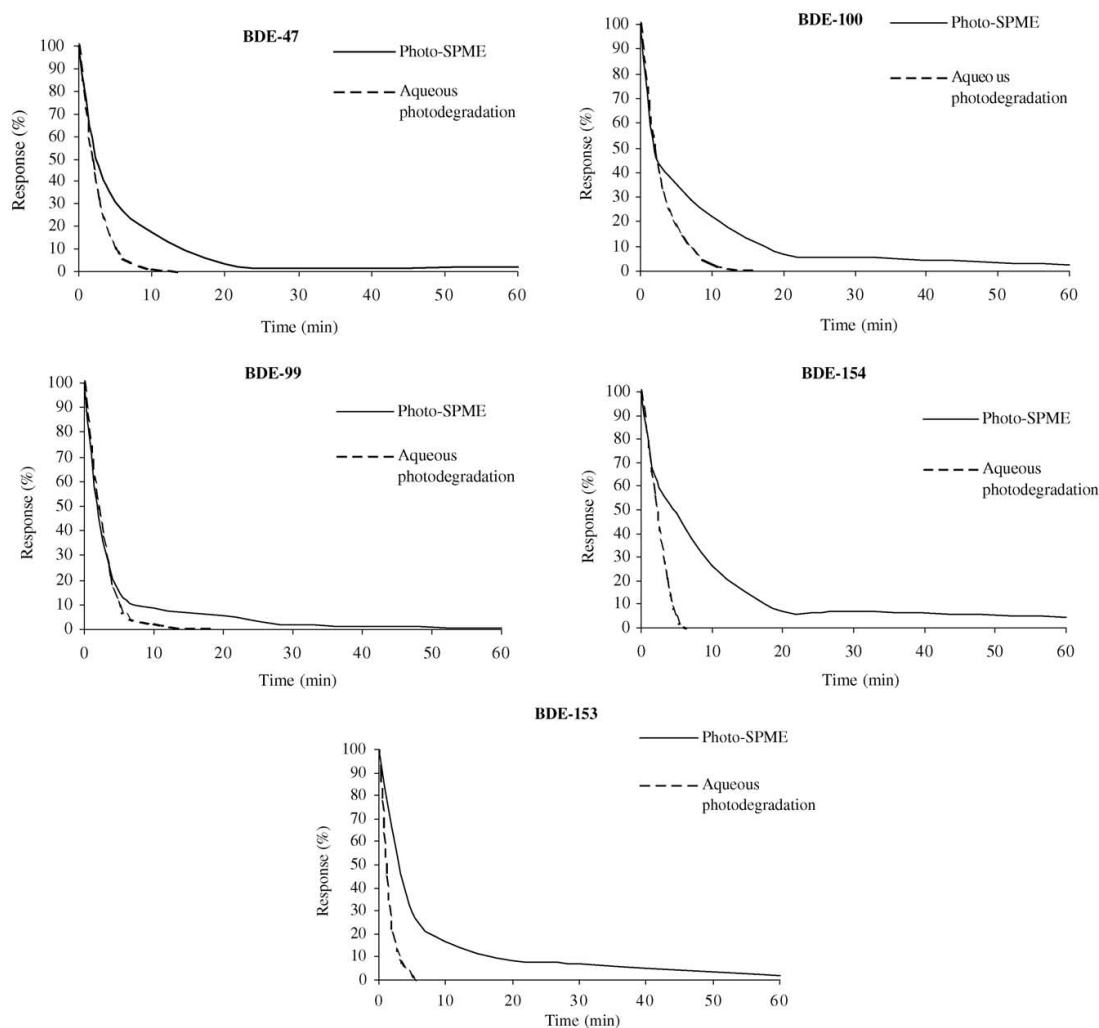


Fig. 3. Percentage of undegraded compound after UV exposition in photo-SPME experiments and in aqueous photodegradation experiments.

BDEs generated from BDE-154 have been calculated and are presented in Table 3. These data must be taken as semi-quantitative due to the no availability of standards for each one of the congeners formed (penta- and tetra-BDEs were quantified assuming to have same detector responses as BDE-100 and BDE-47, respectively).

Other mechanism of photodegradation of PBDEs is the intramolecular cyclization from the homolytic dissociation of the C–Br bond, thus, polybromo-dibenzofurans can be generated. The possible formation of these compounds has already been underlined for some authors [5,6,9,12]. In our study two dibromo-dibenzofurans (F1, F2) and one tribromo-dibenzofuran (F3) have been identified (see Table 2). F1 and F3 were obtained in the photodegradation of BDE-47, BDE-100 and BDE-99, whereas F2 was found in the photodegra-

dation of BDE-47 and BDE-100. Figs. 1c, d and 2b, d show the formation of these compounds in the photodegradation of BDE-47 and BDE-99, respectively.

The obtained photoproducts are also photodegraded in presence of UV radiation. Thus, photo-SPME allows to draw the kinetics of photoformation–photodegradation of the photoproducts generated. Some of these compounds were rapidly degraded whereas others showed slower degradation rate. Fig. 6 shows the photoformation–photodegradation kinetic of one of the dibromo-dibenzofurans detected (F1). The mass spectrum of this compound is also included.

In the aqueous photodegradation studies, the same photoproducts than in photo-SPME experiments have been found. Photoproducts showed similar photodegradation behavior that in photo-SPME experiments. Therefore, it is confirmed

Table 2

Photoproducts generated in on-fiber photodegradation of BDE-47, BDE-100, BDE-99, BDE-154 and BDE-153

Key	Retention time (min)	Compound	Identification ions	BDE-47	BDE-100	BDE-99	BDE-154	BDE-153
M1	11.73	Mono-BDE	248,250,141	+	+	+		
M2	12.69			+	+	+	+	+
D1	13.50	Di-BDE	168,328,326	+		+		
D2	13.68			+	+	+	+	
D3	13.77					+		
D4	13.94			+	+	+		+
Tr1	15.08	Tri-BDE	248,246,408			+	+	+
Tr2	15.16				+			+
Tr3	15.34			+	+	+	+	+
Tr4	15.36					+	+	+
Tr5	15.56			+	+	+	+	+
Te1	16.64							+
Te2	16.68	Tetra-BDE	326,486,488				+	
Te3	16.79				+		+	
Te4	16.86							+
Te5	17.05				+		+	
Te6	17.20				488,486,328		+	+
Te7	17.29				326,486,488		+	+
Te8	17.37							+
Te9	17.58			BDE-47	488,486,328		+	+
Te10	17.89	Tetra-BDE			+	+	+	
P1	18.69	Penta-BDE					+	
P2	19.24						+	
P3	19.42	BDE-100					+	
P4	19.47	Penta-BDE	566,568,406					+
P5	19.60						+	
P6	19.97			BDE-99				+
P7	20.45	Penta-BDE					+	
F1	14.78	Dibromo-dibenzofuran	326,217,219	+	+	+		
F2	14.85			+	+			
F3	16.93			Tribromo-dibenzofuran	406,404,298	+	+	+

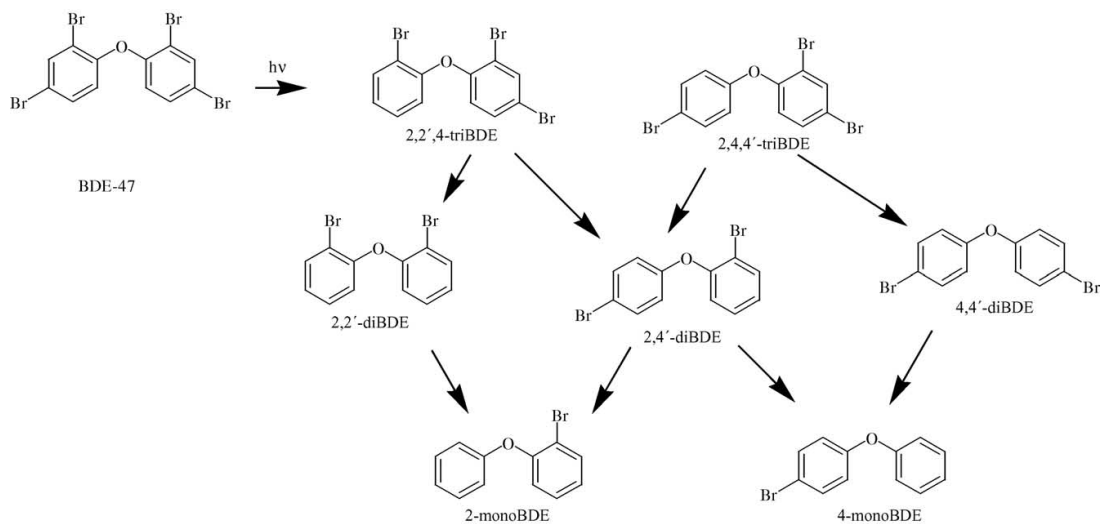


Fig. 4. Possible photoproducts obtained by successive losses of bromine atoms of BDE-47.

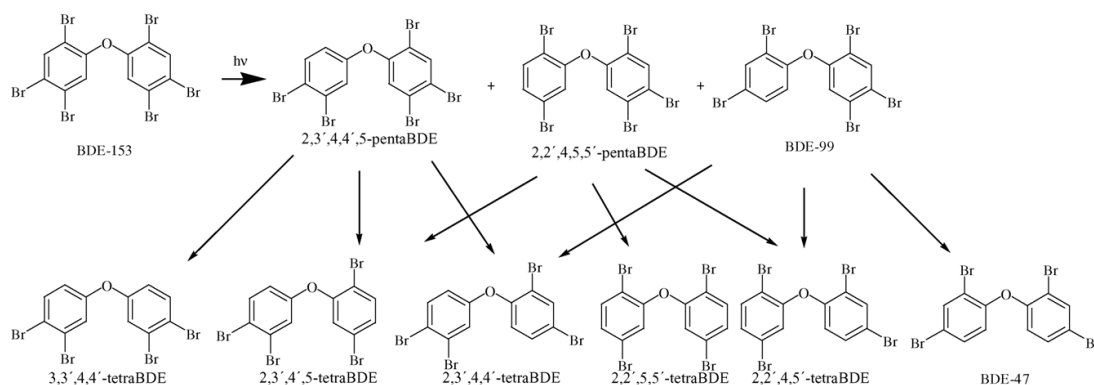


Fig. 5. Possible penta- and tetra-BDE photoproducts obtained by successive losses of bromine atoms of BDE-153.

that the photo-SPME degradation is very close to the aqueous photodegradation of PBDEs.

Further investigations are being planned to study the photodegradation of PBDEs by photo-SPME using sunlight.

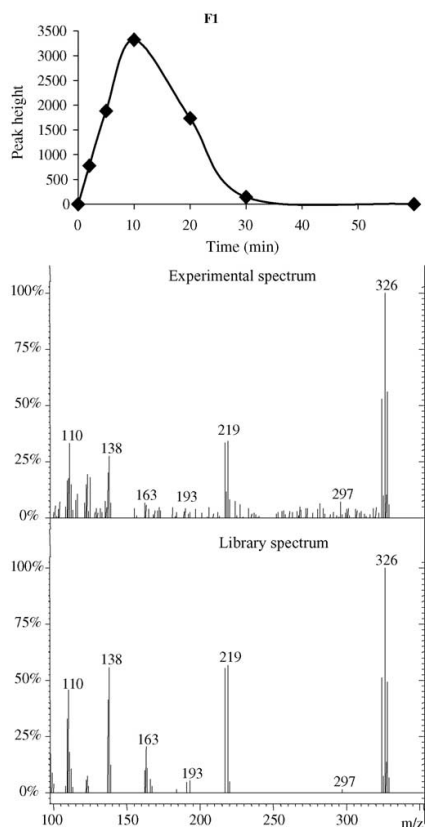


Fig. 6. Kinetics of photoformation-photodegradation of a compound tentatively identified as dibromo-dibenzofuran (F1). The mass spectrum obtained is also included.

Table 3

Percentage of BDE-154 that remains in the fiber and percentage of photo-products formed after 5 min of UV irradiation

BDE-154	59
Te1	0.77
Te2	0.50
Te3	0.37
Te5	0.61
Te6	3.1
Te9:BDE-47	3.0
Te10	1.5
P1	7.3
P2	2.4
P3:BDE-100	4.7
P5	2.2
P6:BDE-99	9.0

See Table 2 for compound identification.

Acknowledgements

This research was supported by the projects BQU2002-01944 and BQU2003-02090 from CICYT (Spanish Commission for Research and Development, Ministerio de Ciencia y Tecnología), PGIDT01PXIC23701PN and PGIDT04PXIC23701PN from Xunta de Galicia. L.S.-P. would like to acknowledge the CICYT for her doctoral grant.

References

- [1] Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers (PBBs and PBDEs), Draft for Public Comment, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Atlanta, 2002 (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp68.html>).
- [2] F. Arman, K.H. Langford, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester, *Sci. Total Environ.* 275 (2001) 1.
- [3] J.B. Manchester-Neesvig, K. Valters, W.C. Sonzogni, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1072.
- [4] L.S. Birnbaum, D.F. Staskal, *Environ. Health Perspect.* 112 (2004) 9.
- [5] A. Palm, I.T. Cousins, D. Mackay, M. Tysklind, C. Metcalfe, M. Alae, *Environ. Pollut.* 117 (2002) 195.

- [6] Environmental Health Criteria 192. Flame Retardants: A General Introduction, World Health Organization (WHO), Geneva, 1994.
- [7] T. MacDonald, *Chemosphere* 46 (2002) 745.
- [8] M. Younes, Abstracts of The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, Stockholm, 2001, p. 5.
- [9] S. Ohta, H. Nishimura, T. Nakao, O. Aozasa, H. Miyata, *Organohalogen Compds.* 52 (2001) 321.
- [10] G. Söderström, U. Sellström, C.A. De Wit, M. Tysklind, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 127.
- [11] U. Sellström, G. Söderström, C. De Wit, M. Tysklind, *Organohalogen Compds.* 35 (1998) 447.
- [12] J. Eriksson, N. Green, G. Marsh, A. Bergman, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3119.
- [13] P.H. Peterman, C.E. Orazio, K.P. Feltz, *Organohalogen Compds.* 63 (2003) 357.
- [14] M.A. Siddiqi, R.H. Laessig, K.D. Reed, *Clin. Med. Res.* 1 (2003) 281.
- [15] M. Polo, G. Gómez-Noya, J.B. Quintana, M. Llompart, C. García-Jares, R. Cela, *Anal. Chem.* 76 (2004) 1054.
- [16] M. Lores, M. Llompart, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela, *Chemosphere* 47 (2002) 607.
- [17] M. Lores, M. Llompart, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 963 (2002) 37.
- [18] M. Llompart, M. Lores, M. Lourido, L. Sánchez-Prado, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 985 (2003) 175.
- [19] L. Sánchez-Prado, M. Lores, M. Lourido, M. Llompart, C. García-Jares, R. Cela, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18 (2004) 1186.
- [20] L. Sánchez-Prado, M. Llompart, M. Lores, C. García-Jares, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 1047 (2004) 271.
- [21] L. Sánchez-Prado, M. Lores, M. Llompart, M. Lourido, C. García-Jares, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 1048 (2004) 73.
- [22] X.-S. Miao, S.-G. Chu, X.-B. Xu, *Chemosphere* 39 (1999) 1639.
- [23] F.C. Chang, T.C. Chin, J.H. Yen, Y.S. Wang, *Chemosphere* 51 (2003) 775.

Natural sunlight and sun simulator photolysis studies of tetra- to hexa-brominated diphenyl ethers in water using solid-phase microextraction

Lucía Sánchez-Prado^a, Marta Lores^a, Maria Llompart^a,
Carmen García-Jares^{a,*}, Josep M. Bayona^b, Rafael Cela^a

^a *Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química, Instituto de Investigación y Análisis Alimentario, Universidad de Santiago de Compostela, Avda. das Ciencias s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain*

^b *Environmental Chemistry Department, IIQAB-CSIC, E-08034 Barcelona, Spain*

Available online 7 July 2006

Abstract

Photo-solid-phase microextraction (photo-SPME) is combined for the first time with natural and simulated sunlight to study the photochemical behaviour of environmental concerning tetra- to hexa-brominated diphenyl ethers. The sunlight photodegradation kinetics of five brominated diphenyl ethers (BDE 47, BDE 100, BDE 99, BDE 154 and BDE 153) has been studied. These BDEs are the most abundant congeners in penta-BDE commercial formulations used as flame-retardants and are considered among the most toxic ones. The five studied BDEs were photolytically labile. The detected photodegradation products include more stable lower brominated diphenyl ethers and polybrominated dibenzofurans (PBDFs). The photoformation and decay kinetics of these photoproducts were also monitored by photo-SPME. Aqueous photodegradation studies have also been carried out. In this case, SPME is only used as the extraction technique. Obtained results in the aqueous photodegradation experiments were compared with those obtained in photo-SPME experiments.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Solid-phase microextraction; Brominated diphenyl ethers; Flame retardants; Water analysis; GC–MS; Degradation; Photolysis; Polybrominated dibenzofurans

1. Introduction

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), a class of brominated flame retardants, are found in environmental samples generally matching the congener distribution of the penta commercial formulation [1], being the most abundant congeners: 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE 47), 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (BDE 99), 2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether (BDE 100), 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether (BDE 153) and 2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenyl ether (BDE 154), the five congeners considered in this study.

Photolysis is a potential abiotic transformation mechanism of PBDEs in the environment and has been reported to occur under a variety of conditions [1–7]. However, in most cases information regarding the identity and structure of specific con-

geners that are formed is very limited, although the identities of the congeners produced during photochemical decomposition are important to gain insight into how congener profiles in environmental samples may relate back to potential release inventories of commercial formulations [1]. In this sense, only very few studies, such as the one on UV and sunlight photolysis of BDE 209 in hexane under laboratory conditions [3] and the sunlight photolysis of 39 mono- to hepta-BDEs in lipid [2], have contributed to extend such knowledge. Those experiments showed that photolytic debromination of the studied BDEs is one pathway for the formation of more bioavailable, lower brominated BDEs, of potentially greater toxicity through thyroid hormone disruption processes. These findings had already been reported for PBDEs with different degree of bromination, but in organic solvents and in different solid matrices [1–7]. PBDEs can be also converted to the dioxin-like compounds polybrominated dibenzodioxins (PBDDs) and polybrominated dibenzofurans (PBDFs) by thermolysis [8,9] and the formation of PBDFs has also been described

* Corresponding author. Tel.: +34 981563100; fax: +34 981595012.
E-mail address: qncgj@usc.es (C. García-Jares).

as an additional mechanism of PBDEs photodegradation [3,5–7,10].

Photo-solid-phase microextraction (photo-SPME) is a new application of the SPME technique [11,12]. In photo-SPME, first the analytes are extracted, and then the photolysis takes place directly in the fiber. The photoproducts are generated in situ in the fiber and then, photoproducts and parent compounds are analyzed simultaneously. Obviously, additional steps to extract the photoproducts are not necessary. Up to now, photo-SPME had been applied to the photodegradation studies of several kinds of organic pollutants under UV radiation, including PBDEs [13]. In most cases, the obtained results reproduced the behaviour of the considered compounds when they were irradiated in aqueous solution. Nevertheless, this technique had ever been applied using UV irradiation.

In this study, we employ the photo-SPME technique to find out the behaviour of five PBDEs under natural and artificial solar light. Thus, for the first-time photo-SPME is applied in more realistic conditions. In these conditions, the identification of the photoproducts generated and the main photoreductive dehalogenation pathways are proposed and the kinetic behaviour of the five studied PBDEs is shown. Results obtained by solar radiation photo-SPME are compared with the ones obtained in a previous work under UV irradiation [14].

In addition, aqueous photodegradation experiments have been carried out under both natural and simulated solar radiation. This is the first time that natural and artificial sunlight are used to irradiate water samples containing environmental concerning tetra- to hexa-brominated diphenyl ethers. SPME was selected as the extraction technique for the parent compound and its photoproducts. The obtained results are also compared with the ones obtained by photo-SPME.

2. Experimental

2.1. Reagents and materials

2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether; 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether; 2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether; 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether and 2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenyl ether at 50 µg/mL in nonane were purchased from Wellington Labs. (Techno Spec, Barcelona, Spain). The water was deionised and further purified on a Milli-Q water purification system from Millipore (Bedford, MA, USA). Water solutions of each BDE (2 ng/mL) were prepared by the addition of an intermediate acetone solution of 2 µg/mL. All solvents used (analytical grade) were supplied from Merck (Mollet del Vallés, Barcelona, Spain).

2.2. Instrumentation

Analyses were carried out in two different equipments. A Varian 3880 GC system (Varian Walnut Creek, CA, USA), equipped with a 1079 split/splitless injector and a Varian Saturn 2000 ion trap mass spectrometer were used in the natural sunlight experiments. This GC–MS system was operated by Saturn GC–MS

workstation v 5.4 software. The temperatures of transfer-line, manifold and trap were set at 280, 120 and 250 °C, respectively. The ion trap mass spectrometer was operated in the electron ionization mode at 70 eV. Experimental parameters for the acquisition and analysis of mass spectra were as following: full acquisition range, m/z 100–650; scan rate, 1 s/scan; multiplier voltage, 1850 V; filament emission current, 11 µA; filament/multiplier delay, 4 min. A Trace GC 2000 system (Thermo Finnigan, Austin, TX, USA), equipped with a Merlin Microseal Septum System injector and coupled to a Thermo Finnigan Trace mass spectrometer was used in the Suntest irradiation experiments. This GC–MS system was operated by Xcalibur v 2.1 software and the MS operating conditions were as following: ion source and interface temperatures were held at 200 and 280 °C, respectively. The electron energy was 70 eV and the emission current was 150 µA and the acquisition range was also m/z 100–650.

Experimental GC parameters were as follow: the chromatographic columns were a HP-5MS (30 m × 0.25 mm I.D. coated with a 0.25 µm film) (Varian 3880 GC system) and a ZB-5MS (30 m × 0.25 mm I.D. coated with a 0.25 µm film, 5% polysilarylene and 95% polydimethylsiloxane, PDMS) (Trace GC system). The correspondent retention times were characterized in both systems by injection of pure standards. The GC oven temperature program was: 60 °C, hold for 2 min, 15 °C/min rate to 250 °C, 5 °C/min rate to a final temperature of 280 °C, hold for 8 min (total analysis time 29 min). Helium was employed as carrier gas, with a constant flow of 1.2 mL/min. The injector was operated at 280 °C in the splitless mode (2 min).

The absorption spectra of BDEs in water (1 µg/mL) have been obtained using a Jasco model V-530 double beam spectrometer (Jasco, Tokyo, Japan) equipped with a single monochromator and two silicon photodiode detectors (S1337) with a spectral band width of 2 nm using quartz precision cells with 1 cm diameter working at ambient temperature against the correspondent solvent (ultrapure water) as reference.

2.3. Solid-phase microextraction and photodegradation procedures

A headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) sampling procedure for PBDEs was previously optimized by Polo et al. [15]. Ten milliliters of a water sample containing the target compound are placed in a 22 mL vial, and heated for 5 min at 100 °C in a thermostated bath. The fiber, 100 µm polydimethylsiloxane (Supelco, Bellefonte, PA, USA), is then exposed to the headspace above the sample for 30 min and finally desorbed in the GC injection port for 5 min. Experimental setups for both on-fiber and aqueous photodegradation experiments have already been described in detail elsewhere [14] and they are summarized in Fig. 1.

2.4. Natural sunlight irradiation

Sun irradiation was carried out on clear days during the summer season (13 and 14 July 2004 (estimated radiation average of

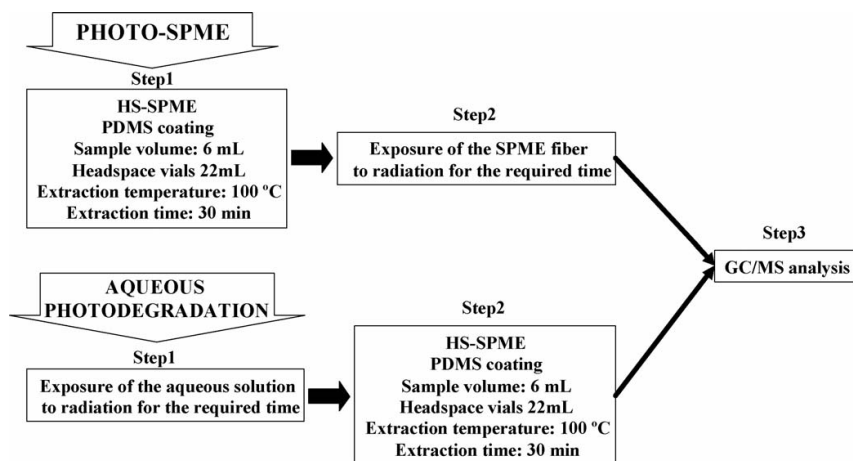


Fig. 1. Experimental setup for on-fiber and aqueous photodegradation.

565 W/m²). SPME fiber coatings with BDE 47 already absorbed or, alternatively, aqueous solutions of BDE 47 (2 ng/mL) into quartz precision cells were exposed to sunlight on the roof of our research Institute building at the University of Santiago de Compostela (Santiago de Compostela, Spain, 42°52'N, 8°33'W), from 10 a.m. to 8 p.m. The total time of exposure was 20 h over 2 days. For each sample that was irradiated, an identical dark control sample was prepared, covered with aluminium foil and sampled at the same time as its corresponding irradiated sample. In the case of photo-SPME experiments, the two fibers used were selected in a previous test looking for similar responses to PBDEs extraction.

2.5. Sun simulator

Sunlight experiments were also conducted in a Suntest CPS (Atlas Material Testing Solutions, Chicago, IL, USA) photosimulator equipped with a Xenon arc lamp 1500 W (NXe 1500B, Atlas) as the radiation source. The lamp was set to medium intensity (550 W/m²), the correspondent light dose for 1 h of irradiation was 1980 kJ/m². The internal temperature of the photosimulator was maintained at 35 °C. In the photo-SPME experiments, the fiber, after the SPME procedure, is protected in a quartz vial and submitted to the Xe lamp irradiation for the required time. In the aqueous photodegradation, the photochemical processes take place when the aqueous solutions of each BDE are exposed in a quartz vial to the irradiation of the sunlight simulator. A dark control experiment (in the absence of light) was also conducted in this series of experiments. The samples kept in the dark and the blanks were analyzed to establish that only the sunlight irradiation exposure affected the samples, and not time or high temperatures. Some tri- to penta-BDEs were found to be already present in the unexposed samples which might be due to their presence in the original standards or as a result of degradation during storage.

3. Results and discussion

3.1. Natural sunlight experiments

The photodegradation of BDE 47 was evaluated under natural sunlight by both photo-SPME and aqueous photodegradation. The PDMS fiber, after the extraction of an aliquot of an aqueous solution containing the analyte, was exposed to solar light for 20 h, and then GC–MS analysis was carried out. Simultaneously, another aliquot of the same solution was also exposed to 20 h of natural sunlight and then SPME–GC–MS analysis was accomplished. For each case, an identical control experiment was carried out, protecting both fiber and solution from sunlight (dark control).

After 20 h of direct sunlight irradiation, the BDE 47 concentration was reduced in 11% for photo-SPME experiments and about 24% for photodegradation in aqueous medium. These decreases in chromatographic response were considered the first evidence of photochemical reaction of BDE 47 under natural sunlight in both SPME fiber coating and the aqueous solution. The presence of some photoproducts in the sunlight irradiation experiments on both media also confirmed that photodegradation had taken place. It is well known [1–7] that reductive dehalogenation to form other congeners is the main photolytical pathway for these compounds in a variety of media and conditions. Fig. 2 shows the products generated on fiber (Fig. 2a) and in water (Fig. 2b) in these initial experiments, which have been tentatively identified only within structural isomer groups due to the lack of standards for all PBDEs (209 congeners). The reductive debromination of BDE 47 only can generate two tri-BDEs isomers: BDE 17 (2,2',4-tri-BDE) and BDE 28 (2,4,4'-tri-BDE). BDE 17 is generated when one para-bromine atom is lost from BDE 47. BDE 28 can be photoformed when the bromine atom is in an ortho-position. Taking into account the retention times reported by Korytár et al. [16] and using a similar chromatographic column, we can hypothesize that the tri-BDE eluting

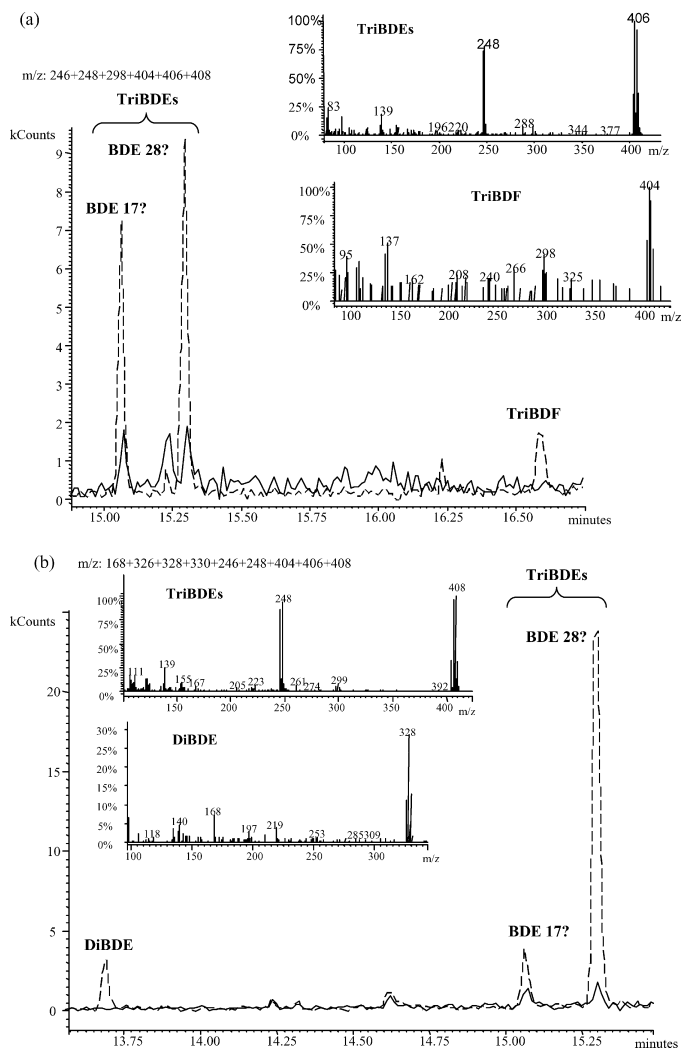


Fig. 2. Extracted ion chromatograms showing photodegradation of BDE 47 on the SPME fiber (a) and in water (b) after 20 h of exposition to natural sunlight irradiation (broken line) vs. dark control (continuous line).

at shorter retention time is the BDE 17 and that BDE 28 is the compound that elutes later.

The formation of PBDFs has also been described in simulated environmental samples [7]. In our photo-SPME experiments under natural sunlight, a triBDF has also been generated. The promising results obtained in these preliminary experiments lead to a deeper study of the combination between photo-SPME methodology and sunlight irradiation.

3.2. Sun simulator studies

3.2.1. Characterization of debromination photoproducts

In the photo-SPME using the solar simulator as a radiation source, the fiber with the corresponding PBDE was exposed to the radiation for the required time and then GC–MS analyses

were carried out. From these experiments, we obtain the photolysis kinetics of each PBDE studied (discussed later) and its photodegradation products.

One important photodegradation pathway was consecutive bromine atom losses to mono-BDEs, in all cases. This photolysis reaction is called reductive debromination. The first step in the reaction is the cleavage of the carbon–bromine bond. The strength of the aryl–Br bond (~ 335 kJ/mol) is lower than that of the C–O bond [17] and no rearrangement or cleavage products are observed.

Since standards were not available, debromination photoproducts were tentatively identified within structural isomers groups based on very similar GC–MS retention times and mass spectra containing distinctive fragments, characteristic of these structural isomers. For example, for the tetra-BDEs, the GC–MS

Table 1
Characterization of photoproducts obtained by photo-SPME under simulated sunlight irradiation

Congeners	Key	Proposed identification	t_R (min)	t_R range (min)	Identification ions	Source
Mono-BDE	M1	BDE 3	12.07	12.07	248 + 250	All studied BDEs
Di-BDE	D1	BDE 8	14.02	14.02–14.32	168	BDE 47, BDE 100, BDE 99, BDE 153
	D2	BDE 13	14.15		326 + 328 + 330	BDE 99, BDE 153
	D3	BDE15	14.32		All studied BDEs	
Tri-BDE	Tr1	BDE 18	15.45	15.45–16.42	246 + 248 404 + 406 + 408	BDE 99
	Tr2	BDE 32	15.57			BDE 100, BDE 153
	Tr3	BDE 17	15.75			All studied BDEs
	Tr4	BDE 25 or BDE 31	15.82			BDE 99, BDE 154, BDE 153
	Tr5	BDE 28	16.02			All studied BDEs
	Tr6	BDE 37	16.42			BDE 99, BDE 153
Tetra-BDEs	Te1	BDE 53	17.13	17.13–18.48	324 + 326 + 328 484 + 486 + 488	BDE 154
	Te2	BDE 50	17.20			BDE 100, BDE 154
	Te3	BDE 51	17.55			BDE 100, BDE 154
	Te4	BDE 75	17.60			BDE 100
	Te5	BDE 49	17.72			BDE 99, BDE 154, BDE 153
	Te6	BDE 48	17.77			BDE 99, BDE 153
	Te7	BDE 47	18.10			BDE 100, BDE 99, BDE 154, BDE 153
	Te8	BDE 52 or BDE 70	18.20			BDE 153
	Te9	BDE 74	18.28			BDE 99, BDE 153
	Te10	BDE 66	18.48			BDE 99, BDE 154, BDE 153
Penta-BDEs	P1	BDE 103	19.22	19.22–21.23	402 + 404 + 406 562 + 564 + 566	BDE 154
	P2	BDE 100	19.97			BDE 154
	P3	BDE 101	20.13			BDE 153
	P4	BDE 119	20.23			BDE 154
	P5	BDE 99	20.62			BDE 154, BDE 153
	P6	BDE 118	21.23			BDE 153

retention times ranged from 17.13 to 18.48 min, and characteristic fragments included those with m/z ratios of 326 and 486 (see Table 1). The 26 PBDEs detected during simulated sun irradiation of the studied BDEs are shown in Table 1.

By photo-SPME, the formation and subsequent photolysis of these congeners can be followed. In Fig. 3, kinetic curves for the formation and photodegradation of the detected photoproducts is shown. Responses (%) are obtained from the ratio between the sum of all isomers with the same bromine atoms content and the sum of all the maxima responses for all these isomers. The photodegradation kinetics of parent BDEs is also depicted in this figure. In these cases, responses (expressed as percentage) are obtained from the ratio of the response at each irradiation time and the response when the irradiation time is zero.

The first step in the photochemical transformation of these compounds is the loss of one bromine atom, resulting in tri-BDEs (from BDE 47), tetra-BDEs (from BDE 100 and 99) and penta-BDEs (from BDE 154 and 153). As it is shown in Fig. 3, for BDE 47, after 2 min of sun irradiation, a substantial quantity of two tri-BDE congeners has been formed, with peaks at 15.75 min (tri-BDE3) and 16.02 min (tri-BDE5). Following the elimination of the first bromine atom, continued debromination occurs at longer irradiation times, thus congeners having two and one bromine atoms are identified. It should be noticed

that the formation of mono- and di-BDEs under simulated sunlight had only been detected in tetrahydrofuran (THF) [6]. In the present study, only after 5 min of irradiation the concentration of di-BDE congeners is significant, and only after 10 min mono-BDE begins to be appreciable. In the case of the studied penta-BDEs (BDE 100 and BDE 99), tetra-BDE congeners are the main photoproducts observed after irradiation for 2 min. When the irradiation time increases, tri-BDEs begin to appear, and with this increase, di-BDEs and mono-BDEs are observed successively. The same profile is repeated in the photodegradation of BDE 154 and BDE 153 (hexa-BDEs).

In addition to these experimental findings and according to several authors that affirm that their PBDEs photodegradation results match some of the tendencies and mechanisms demonstrated in photolysis research with individual PCB congeners [2], a tentative identification of some photoproducts obtained in this study can be suggested. The proposed identifications were always compared with the retention time database from Korytár et al. [16] to ensure that there are not contradictions in the elution order of the proposed compounds.

Fig. 4 shows the proposed photoreductive debromination pathways for the studied PBDEs. The proposed identifications are shown with the key of the photoproduct followed of a question mark. Filled lines represent the most favourable pathways

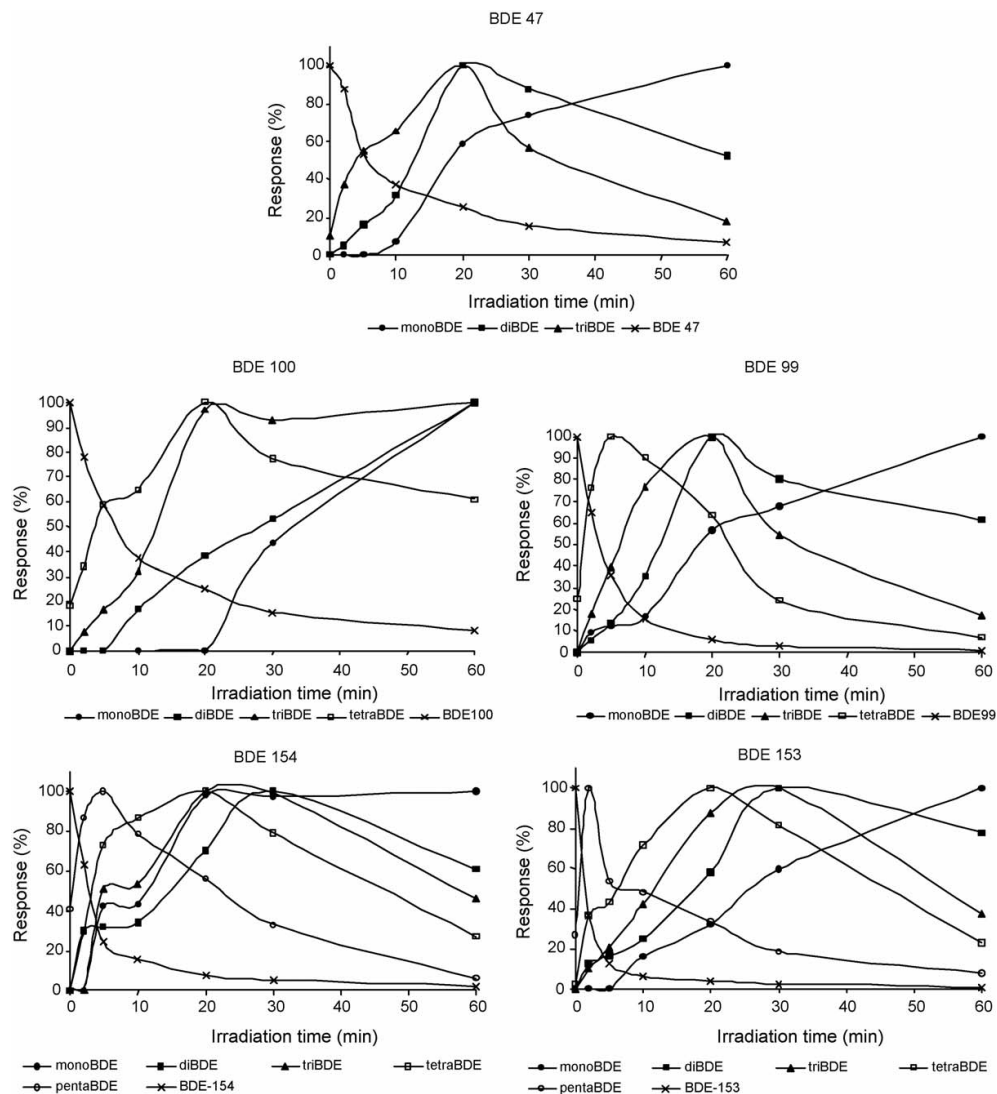


Fig. 3. Time profiles for degradation-formation of different brominated photoproducts from the target PBDEs after fiber exposure to sunlight simulator irradiation. Results have been normalized to $t=0$ min.

based on two rules: (a) the rules confirmed in PCBs [18,19] and (b) the minimization of the steric hindrance when two bromine atoms are very close in the molecule. Detected photoproducts are summarized in Table 1.

P1, P2 (BDE 100), and P5 (BDE 99) are the major products obtained from BDE 154. The formation of BDE 100 is favourable because of the steric hindrance between two bromine atoms in contiguous positions. P1 could be 2,2',4,5',6-penta-BDE (BDE 103) or 2,4,4',5',6-penta-BDE (BDE 119). The formation of BDE 119 is favoured by the elimination of an *ortho*-bromine (according to the PCBs rules [18,19]); but when the *para*-bromine is eliminated (to form BDE 103), the steric hindrance generated by the *para*- and *meta*-bromines is

minimized. We cannot determine which effect predominates, but according to the work of Korytár et al. [16] using similar chromatographic conditions, BDE 103 elutes before BDE 100 whereas BDE 119 elutes later. Therefore, we suppose that P1 is BDE 103 and P4 corresponds to BDE 119. In the photo-SPME of BDE 153, the main photoproducts obtained are P3 and P5 (BDE 99). The formation of BDE 99 corresponds to the elimination of one *meta*-bromine that generates steric effects. Other two penta-BDE could be photo-generated: BDE 101 and BDE 118. The formation of BDE 101 could be more probable because of the diminution of the steric hindrance; therefore BDE 101 is proposed as identity for photoproduct P3.

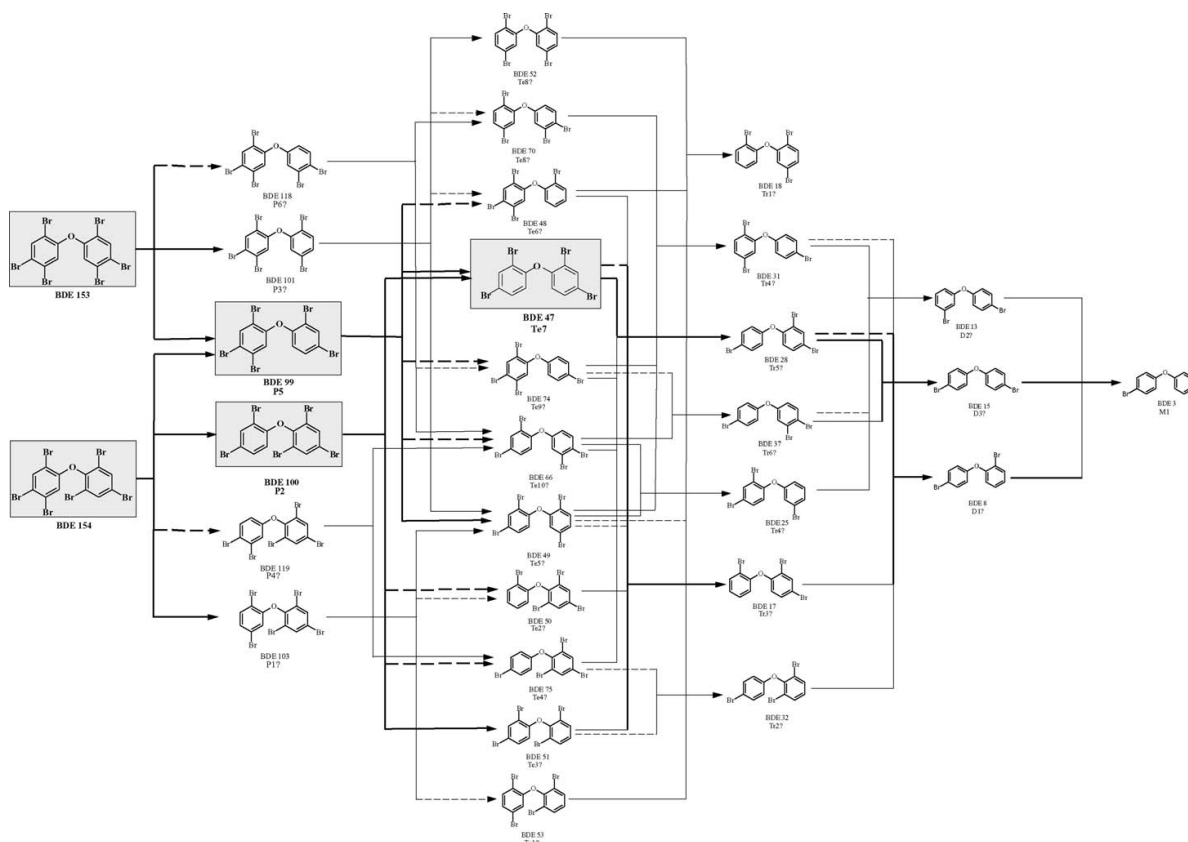


Fig. 4. Reductive debromination pathways proposed for the studied BDEs under sun simulator irradiation. Filled lines indicate the most favourable routes.

Three tetra-BDEs detected in the photodegradation of BDE 154 were also found as photoproducts of BDE 100: Te2, Te3 and Te7 (BDE 47). Te3, Te5 and Te7 (BDE 47) were formed in a major extension in the photodegradation of BDE 154. In the photo-SPME of BDE 100, Te3 and Te7 (BDE 47) were the major products. On the basis of the rules described for PCBs (preferential elimination of the chlorine atom on the more chlorine attached benzene ring [18,19]), Te3 is supposed to be 2,2',4,6'-tetra-BDE (BDE 51). From BDE 100, Te2 and Te4 are photoformed in a minor extension but according to the retention time database [16], Te2 can correspond to BDE 50 and Te4 to BDE 75.

Other two tetra-BDEs that were also found in the photodegradation of BDE 154 are photoproducts of BDE 99: Te5 and Te10. Te7 (BDE 47) and Te5 are the tetra-BDEs mainly formed for BDE 99. Te5 is difficult to identify, because of the concurrence of two opposite effects: the fast elimination of the *ortho*-bromine (to generate BDE 66) and the diminution in the steric hindrance when the *para*-bromine is substituted by one hydrogen atom (to generate BDE 49). But taking into account the retention time database, Te5 corresponds to BDE 49 and Te10 corresponds to BDE 66. The minor photoproducts obtained in the photo-SPME of BDE 99 are Te6 and Te9. These two tetra-BDEs can be BDE

48 and BDE 74 formed by elimination of a bromine atom from the less brominated aromatic ring.

One tetra-BDE, Te1, formed from BDE 154 were not obtained in the photodegradation of the remaining PBDEs studied. Taking into account the retention time database, Te1 corresponds to BDE 53.

The main tetra-BDEs detected in the photo-SPME of BDE 153 are Te5 (BDE 49), Te7 (BDE 47), Te8 and Te10 (BDE 66), three of them are photoproducts of the principal pentabrominated photoproduct of BDE 153: BDE 99. Only Te8 was exclusively detected as photoproduct of BDE 153, and it was tentatively identified as BDE 52 or BDE 70.

BDE 47 has been detected as photoproduct obtained from all BDEs studied. Taking into account that the loss of one bromine atom of BDE 47 only can generate two possible BDEs: 2,4,4'-tri-BDE and 2,2',4-tri-BDE (BDE 28 and BDE 17, respectively) and the PCBs rules, BDE 28 can be proposed as tri-BDE5, the main photoproduct of BDE 47. These two tri-BDEs were obtained as photoproducts of all studied PBDEs under sun simulator irradiation as well as in natural sunlight experiments with BDE 47 (see above). Moreover, BDE 28 was the main tri-BDE obtained as photoproduct in all cases.

Photodegradation of the four tetra-BDEs obtained as BDE 100 photoproducts can produce four tri-BDEs, three of which have been detected (Tr2, Tr3 and Tr5), being Tr3 (BDE 17) and Tr5 (BDE 28) formed in greater extension. Tr2 could be BDE 19 or BDE 32. We could not identify Tr2 by the retention time, but the formation of BDE 32 is most favourable considering the PCBs rules. In the case of BDE 99, five tri-BDEs have been detected, being the most abundant ones Tr3 (BDE 17), Tr4 and Tr5 (BDE 28). Tr4 was also obtained as photoproduct in the photodegradation of BDE 154 and BDE 153, and could be BDE 25 or BDE 31. Tr1 and Tr6 are generated as minor tri-BDEs in the photo-SPME of BDE 99. These compounds are tentatively identified as BDE 18 and BDE 37, respectively. Tr6 (BDE 37) is also formed in the photodegradation of BDE 153.

On the basis of the PCBs rules, we can suppose that the two di-BDE formed in the photo-SPME of BDE 47 are 2,4'-di-BDE (BDE 8) and 4,4'-di-BDE (BDE 15). D3 is suggested to be BDE 15 because it is formed in a higher proportion and its formation is the preferable pathway by the loss of one *ortho*-bromine from BDE 28. Therefore, D1 could be BDE 8. This identification is in agreement with the elution order obtained by Korytár et al. [16].

D3 (BDE 15) is obtained as photoproduct from all BDEs that had been studied. D1 (BDE 8) was also obtained from the photodegradation of all studied PBDEs with the exception of BDE 154. Finally, in the photo-SPME of BDE 99 and BDE 153, one additional di-BDE was detected, D2. This di-BDE might be BDE 13 according to the published retention times [16].

M1 was detected as the only monobrominated photoproduct of all studied PBDEs and it has been positively identified as BDE 3 by injection of a standard solution.

BDE 47 is a photoproduct of all the studied BDEs. This fact could be a factor to explain why this compound is one of the main PBDEs found in environmental samples [7]. BDE 100 and BDE 99, two other PBDEs mainly found in environmental samples, have also been detected as the main photoproducts of BDE 154 and BDE 153.

3.2.2. PBDFs as photoproducts of BDEs

In simulated solar irradiation photo-SPME, two more peaks appear with retention times of 13.03 and 15.20 min. These peaks had mass spectra consistent with those of mono-BDF and di-BDF. Published data indicate that PBDEs are converted to PBDDs and PBDFs by thermolysis [8,9] and to PBDFs under a variety of photodegradation conditions [3,5–7,10]. These compounds have also been detected as photoproducts of all studied PBDEs under the experimental conditions tested in this work. Higher brominated BDFs were not found. From a mechanistic point of view, the formation of PBDFs from PBDEs requires only an intramolecular elimination of HBr (see Fig. 5). The photo-

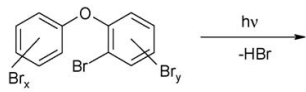


Fig. 5. Formation pathways of PBDFs from PBDEs after natural and artificial sunlight irradiation.

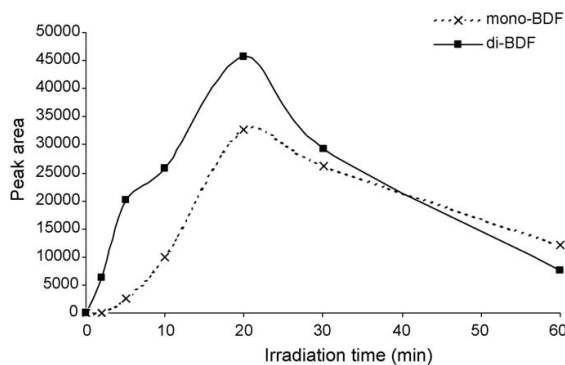


Fig. 6. Time profiles for PBDFs generated upon on-fiber BDE 47 photolysis under sun simulator irradiation.

formation and decay of mono-BDF and di-BDF from BDE 47 is shown in Fig. 6.

3.3. Kinetics by photo-SPME under solar and UV irradiation

Photodegradation kinetics of the five studied PBDEs was monitored by photo-SPME under simulated solar light, and results were compared with the ones previously obtained under UV radiation [10].

Several authors [2,5,6] studied the photochemical behaviour of BDEs and they concluded that the rate of degradation of brominated diphenyl ethers by artificial or natural sunlight is dependent on the degree of bromination. Hence, lower brominated diphenyl ethers degrade slower than highly brominated congeners. Many of these differences were explained by their absorbance behaviour since the higher brominated diphenyl ethers absorb at slightly longer wavelengths. As the number of bromine atoms on the PBDE molecule decreases, the ability of the molecule to absorb sun radiation decreases. Another conclusion postulated by Peterman et al. [2] was that the highest brominated PBDEs that are fully brominated on at least one aromatic ring should rapidly photolyze. Bezares-Cruz et al. [1] concluded that the congeners fully substituted in all *ortho* positions show a greatest reactivity. The influence of the substitution pattern of brominated aromatics on photodissociation is discussed in detail by Kadi et al. [20,21], and Liu et al. [22].

Table 2
Kinetic parameters for photo-SPME and aqueous photodegradation of target PBDEs under simulated sunlight irradiation

	Photo-SPME		Aqueous photodegradation	
	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
BDE 47	0.103	6.72	0.167	4.16
BDE 100	0.096	7.19	0.150	4.62
BDE 99	0.187	3.71	0.317	2.18
BDE 154	0.189	3.67	0.288	2.41
BDE 153	0.401	1.73	0.334	2.07

Table 2 shows the rates of photolysis of the five PBDE congeners in fiber (photo-SPME) and the half-lives obtained in each case under sun simulator conditions. All photodegradation reactions followed first-order kinetics with good regression coefficients (r values from 0.982 to 0.998). The observed rate difference is up to four times between the slowest reacting PBDE studied (BDE 100) and the fastest (BDE 153), although the variation is not very significant. Thus, with the obtained results we cannot conclude the dependence between the number of bromine atoms and the photodegradation rate.

Eriksson et al. [5] had already observed exceptions to this behaviour, e.g. they found that the rate of transformation of BDE 138 (a hexa-BDE) is very similar to that for BDE 183 (a hepta-BDE with the same substitution pattern as BDE 138 but with an additional bromine at one of the two unsubstituted *ortho* position), but they could not explain this fact. In general, our results show that kinetics might depend on the number of bromine atoms but also on their substitution positions [20–22], although taking into account that all of these differences are small. Based on this, we can explain the variations of the photodegradation rates inside a group with the same number of bromine atoms. Thus, BDE 153 has two pairs of bromine atoms that occupy contiguous positions, whereas, in BDE 154 only one pair of bromine atoms is in this situation. We observed that BDE 153 photodegradation is a faster process (around two times higher than the rate for BDE 154). BDE 100 has all its bromine atoms in alternate positions and the same occurs with BDE 47. This fact could explain that the photodegradation rates are similar. In the case of BDE 154 and the BDE 99, both have a couple of contiguous bromine atoms, so that they show comparable half-life times.

From data obtained in a previous study performed using a low pressure Hg lamp emitting at 253.7 nm (8 W power) [10] the rate constants and half-lives for the studied PBDEs have been calculated in UV-photo-SPME experiments. The UV photodegradation on fiber showed half-lives ranging from 1.83 min (BDE 99) to 4.93 min (BDE 154), only slightly faster than the obtained ones in sunlight photo-SPME (see Table 2) with the exception of BDE 154 and BDE 153 (4.93 and 2.84 min, respectively). Since these data show that sunlight photo-SPME and UV photo-SPME kinetics are not very different, an interesting conclusion at this point might be that UV photo-SPME could serve as a simple laboratory tool to predict the sunlight photolytic kinetics of these compounds.

3.4. Photodegradation in aqueous medium

The study of the behaviour of these compounds in water under sunlight radiation has been also carried out and results can be seen in Table 2. The photodegradation kinetics under sunlight in water showed half-life times ranging from 2.1 to 4.6 min. All photodegradation reactions followed first-order kinetics with good regression coefficients (r values from 0.965 to 0.998). In both media, fiber and water, the percentages of original compound that remained undegraded after 60 min of exposition were <10% for all target PBDEs.

The same photoproducts detected in the sunlight photo-SPME experiments were found in the aqueous photodegradation

of these compounds under the same irradiation source. As both reductive debromination and formation of PBDFs have been observed in experiments using water, it could be assumed that this may also occur in the environment. These close photochemical behaviours when the target analyte is absorbed in the SPME fiber and when it is dissolved in an aqueous solution had already been observed in the UV photodegradation studies of several organic pollutants [13].

4. Conclusions

The photo-SPME technique can be successfully combined with sunlight irradiation, either natural or artificial, making more realistic its direct application in environmental studies. As it had been already demonstrated for UV irradiation of several organic compounds groups, the photochemical behaviour in the fiber mimics the processes that happen in water also under sun irradiation. Moreover, the results obtained under simulated sunlight match the results obtained under UV radiation, emphasizing the utility of in-laboratory preliminary studies using this irradiation source when a sun simulator is not available.

Acknowledgements

This research was supported by the projects BQU2002-01944 and BQU2003-02090 from CICYT (Spanish Commission for Research and Development, Ministerio de Ciencia y Tecnología), PGIDT01PXIC23701PN and PGIDT04PXIC23701PN from Xunta de Galicia. L.S.-P. would like to acknowledge the CICYT for her doctoral grant.

References

- [1] J. Bezares-Cruz, Ch.T. Jafvert, I. Hua, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4149.
- [2] P.H. Peterman, C.E. Horazio, K.P. Feltz, *Organohalogen Compd.* 63 (2003) 357.
- [3] I. Watanabe, R. Tatsukawa, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 39 (1987) 953.
- [4] M. Barcellos de Rosa, H.-U. Krüger, S. Thomas, C. Zetzsch, *Fresenius Environ. Bull.* 12 (2003) 940.
- [5] J. Eriksson, N. Green, G. Marsh, A. Bergman, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3119.
- [6] W.-U. Palm, R. Kopetzky, W. Sossinka, W. Ruck, C. Zetzsch, *Organohalogen Compd.* 66 (2004) 4105.
- [7] G. Söderström, U. Sällström, C.A. De Wit, M. Tysklind, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 127.
- [8] S. Sakai, J. Watanabe, Y. Honda, H. Takatsuki, I. Aoki, M. Futamatsu, K. Shiozaki, *Chemosphere* 42 (2001) 519.
- [9] S. Rupp, J.W. Metzger, *Chemosphere* 60 (2005) 1644.
- [10] L. Sánchez-Prado, M. Llompарт, M. Lores, C. García-Jares, M. Lourido, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 1071 (2005) 85.
- [11] M. Lores, M. Llompарт, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela, *Chemosphere* 47 (2002) 607.
- [12] M. Llompарт, M. Lores, M. Lourido, L. Sánchez-Prado, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 985 (2003) 175.
- [13] L. Sánchez-Prado, M. Llompарт, M. Lores, C. García-Jares, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 1047 (2004) 271.
- [14] L. Sánchez-Prado, C. González-Barreiro, M. Lores, M. Llompарт, C. García-Jares, R. Cela, *Chemosphere* 60 (2005) 922.

- [15] M. Polo, G. Gómez-Noya, J.B. Quintana, M. Llompart, C. García-Jares, R. Cela, *Anal. Chem.* 76 (2004) 1054.
- [16] P. Korytár, A. Covaci, J. de Boer, A. Gelbin, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A* 1065 (2005) 239.
- [17] N.J. Bunce, in: P.-S. Song (Ed.), *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1995, p. 1181.
- [18] M. Lores, M. Llompart, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 963 (2002) 37.
- [19] F.-C. Chang, T.-C. Chiu, J.-H. Yen, Y.-S. Wang, *Chemosphere* 51 (2003) 775.
- [20] M. Kadi, J. Davidsson, A.N. Tarnovsky, M. Rasmusson, E. Akesson, *Chem. Phys. Lett.* 350 (2001) 93.
- [21] M. Kadi, J. Davidsson, *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 172.
- [22] Y.-J. Liu, P. Persson, H.O. Karlsson, S. Lunell, M. Kadi, D. Karlsson, J. Davidsson, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 6502.



Further solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry applications: “on-fibre” and aqueous photodegradation of nitro musks[☆]

L. Sanchez-Prado, M. Lores*, M. Llompart, C. Garcia-Jares,
M. Lourido, R. Cela

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química, Instituto de Investigación y Análisis Alimentario (IIAA), Universidad de Santiago de Compostela. Avda. das Ciencias S/N, Campus Sur, E-15782 Santiago de Compostela, Spain

Received 8 March 2004; received in revised form 6 July 2004; accepted 15 July 2004

Abstract

Photodegradation kinetics of four nitro musks (musk xylene, musk tibetene, musk ketone and musk moskene) in solid-phase microextraction (SPME) fibres (“photo-SPME”) and in an aqueous system were studied by means of gas chromatography–mass spectrometry (MS) detection. Musks fragrances were extracted from aqueous solutions using SPME fibres that subsequently were exposed to different UV irradiation times, generating photoproducts easily characterized by their mass spectra. Aqueous photodegradation studies followed by SPME were also performed and compared to photo-SPME. The same fourteen photoproducts have been detected in both media. The potential of this approach to readily calculate apparent rate constants (from 10^{-4} to 10^{-3} s⁻¹), half-life times (from 3 to 32 min) and reaction orders ($n = 1$) in both media is stated. The main photoreaction determined was photocyclization, but products of photoreduction and photorearrangement have also been detected. Tentative photodegradation pathways for musk moskene and musk tibetene are proposed for the first time.
© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Nitro musks; Photodegradation; Solid-phase microextraction; UV irradiation

1. Introduction

Nitro musks are synthetic compounds used on a grand scale as fragrance fixatives and materials in personal-care (PPCPs) and household products such as cosmetics, soaps, laundry detergents, fabric softeners, household cleaning products, air fresheners and so on, due to their fragrance properties [1]. Increasing environmental concern about the presence, especially in surface water samples, of artificial

musk fragrances has attracted the attention of several authors [2–12]; since these substances are considered ubiquitous, persistent, bioaccumulative and sometimes highly toxic. Based on these properties, it is important to know the environmental degradation pathways of nitrated musk compounds. These substances are poorly degraded by the microorganisms, suggesting that abiotic transformations, e.g. photochemical degradation—constitute an alternative to decompose these compounds. Although, there is information concerning the photodegradation behaviour of nitrated musk compounds [13–17], all of these studies were performed in water or in organic solvents.

Solid-phase microextraction (SPME) has been recently proposed as an extraction technique for the analysis of musk compounds in water and sewage sludge samples, [3,7,12] due to its inherent advantages. At the same time, the possibility

[☆] Presented at the 3rd Meeting of the Spanish Association of Chromatography and Related Techniques and the European Workshop: 3rd Waste Water Cluster, Aguadulce (Almería), 19–21 November 2003.

* Corresponding author. Tel.: +34 981 563100x14386; fax: +34 981 595012.

E-mail address: qnmlores@usc.es (M. Lores).

of performing photochemical studies of environmentally concerning compounds (e.g. PCBs, DDT and other pesticides and polycyclic musks) in SPME fibres (photo-SPME) has been already demonstrated [18–22]. In photo-SPME, the target analytes are first extracted and then the photolysis takes place directly on the fibre, so the whole system (primary compounds and photoproducts) can be analysed simultaneously. All photoproducts are therefore generated “in situ” and remain in the fibre, avoiding further extraction steps and making easier their tentative identification by mass spectrometry (MS), due to the high concentration factors.

This work is an important contribution to the knowledge of nitro musks photochemical behaviour, characterizing their kinetics and identifying their photoproducts by solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry detection, via an “on-fibre” photodegradation approach. In addition, in a more classical approach, photodegradation kinetics and photoproducts generated in water were also studied, but using SPME as an alternative extraction technique. The obtained data have been compared with the “on-fibre” results. The apparent first-order rate constants, half-life times and the photoreactions detected for the four studied compounds are also presented.

2. Experimental

2.1. Reagents

The musks compounds, 1-*tert*-butyl-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzene (Musk Xylene [81-15-2]), 1-*tert*-butyl-3,5-dimethyl-2,6-dinitro-4-acetylbenzene (Musk Ketone [81-14-1]), 1-*tert*-butyl-3,4,5-trimethyl-2,6-dinitrobenzene (Musk Tibetene [145-39-1]) and 1,1,3,3,5-pentamethyl-4,6-dinitroindane (Musk Moskene [116-66-5]) were supplied by Promochem Iberia (Barcelona, Spain). Table 1 depicts all these chemical structures. Isooctane and acetone were purchased from Merck (Mollet del Vallés, Barcelona, Spain). All the solvents and reagents were analytical grade.

The SPME manual holder and fibres were obtained from Supelco (Bellefonte, PA, USA). In this work, 100 μ m polydimethylsiloxane (PDMS) coated fibres were used. The fibres were conditioned following manufacturer recommendations.

The solvent of stock solutions was cyclohexane. Water solutions were prepared by addition of an acetone standard solution of the four model compounds. The correspondent concentrations of each analyte in working solutions were 20 ng/mL in experiments depicted as C1 and 1 ng/mL in C2 studies.

Table 1

Chemical structures, retention times and selected ions for the analysis of the target musk compounds. The obtained percentages of undegraded compound vs. UV irradiation are also shown for both photo-SPME and aqueous photodegradation experiments

Compound	Chemical structure	Irradiation time (min)	photo-SPME (%)	Water (%)
Xylene		0	100	100
		5	61.9	44.5
		10	49.6	9.5
		20 ^a	–	1.7
		30	13.4	0.6
		60	5.5	0
Retention time (min)	14.50	Identification ions (<i>m/z</i>)	282 ^b , 265, 283	
Moskene		0	100	100
		5	68.5	54.9
		10	59.5	20.9
		20 ^a	–	3.7
		30	22.5	1.0
		60	8.6	0.8
Retention time (min)	14.67	Identification ions (<i>m/z</i>)	263 ^b , 264, 261	
Tibetene		0	100	100
		5	67.2	65.9
		10	59.7	50.8
		20 ^a	–	17.5
		30	31.2	8.0
		60	16.8	1.6
Retention time (min)	15.02	Identification ions (<i>m/z</i>)	251 ^b , 252, 115	
Ketone		0	100	100
		5	67.4	49.8
		10	57.4	15.0
		20 ^a	–	2.8
		30	25.8	0.7
		60	13.5	0.2
Retention time (min)	15.27	Identification ions (<i>m/z</i>)	279 ^b , 191, 280	

^a This irradiation time has not been evaluated in photo-SPME experiments.

^b Quantification ion.

2.2. Solid-phase microextraction and photodegradation procedures

Microextraction experimental conditions have been adapted from a previous study [12]. A 5 mL-aliquot of a water sample containing the target compounds was placed in 22 mL headspace vials. The vial was sealed with a headspace aluminum cap with a PTFE-faced septum. Then the vial was immersed in a water bath at 100 °C and let to equilibrate for 5 min before extraction. After this time, the fibre was exposed to the headspace over the water (HS-SPME) for 30 min and thermally desorbed in the GC injection port for 5 min.

A lab photoreactor model was used for photolysis experiments [18–22]: two low-pressure mercury lamps (8–10 W) were combined in such an arrangement that allows an easy positioning of the subject to be irradiated. For “on-fibre” photodegradation experiments, after HS-SPME extraction, the SPME fibre with the analytes already absorbed was subjected to the 254 nm irradiation wavelength during the designed time (2–60 min) into an efficient hood to warrant adequate security conditions; subsequently, GC–MS analyses were carried out. For aqueous photodegradation experiments, 5 mL of an aqueous solution containing the nitro musks mixture were placed in synthetic quartz precision cells and submitted to UV radiation in the same way described above. After the designed irradiation time (2–60 min) the photolized solution were placed in 22 mL headspace vials and HS-SPME–GC–MS analyses were performed. For every set of experiments a control extraction (same SPME procedure but without irradiation) was carried out.

SPME is an equilibrium technique; this means that the analytes are not exhaustively extracted from the sample matrix, therefore the recovery is relate with the global equilibrium between the three phases present in the system (the sample, the headspace and the fibre coating); of course, the total amount of analyte extracted does not change in equal experimental conditions. Besides, on the contrary of other extraction techniques, the total amount extracted is injected into the analytical instrument. Thus, to convert peak area data in mass or concentration data when required, the only need is to inject standard solutions of known concentrations and to demonstrate the linearity of the SPME extraction method.

2.3. Dark and thermal tests

Dark tests were carried out placing the fibre inside a glass vial and covering the whole device with aluminum foil; the irradiation was kept as in the remainder experiments. For thermal tests, a lab heater kept at 50 °C was used, temperature high enough taking into account that inside the photoreactor the temperature never reaches more than ambient ± 1 °C, due to the efficient cooling devices. These tests are carried out to ensure that any changes in analytical response are due to the action of photons.

2.4. Chromatographic conditions

Analyses were performed on a Varian 3800 gas chromatograph (Varian Chromatography Systems, Walnut Creek, CA, USA) equipped with a 1079 split/splitless injector and an ion trap spectrometer Varian Saturn 2000 (Varian Chromatography Systems) with an MS detector. Nitro musks were separated on a 25 m length \times 0.25 mm i.d., VA-5MS column coated with a 0.25 μ m film. The GC oven temperature program was: 40 °C hold 2 min, rate 15 °C/min to a final temperature of 280 °C, hold for 5 min. Helium was employed as carrier gas, with a constant flow rate of 1.3 mL/min. Injector was programmed to return to the split mode after 2 min from the beginning of a run. Split flow was set at 50 mL/min. Injector temperature was held constant at 270 °C. Trap, manifold and transfer-line temperatures were 200 °C, 50 °C and 280 °C, respectively. The GC–MS system was operated by Saturn GC–MS workstation v5.4 software. The MS detection method was adapted from [12], increasing the mass range to 500 m/z to seek for heavier photoproducts. Table 1 shows retention times and identification and quantification ions for the selected musk fragrances.

3. Results and discussion

3.1. Preliminary experiments

Although other coatings showed better extraction efficiencies for the target compounds at the selected experimental conditions (HS-SPME at 100 °C) [12], PDMS SPME fibres were used in this study. Previous photo-SPME studies [18–22], where it has been stated that photodegradation only takes place, in an appreciable extent, using that commercial coating under the selected irradiation conditions (low pressure mercury lamps, 18 W), support this selection. Nevertheless, sensibility of PDMS–SPME fibres for nitro-musk compounds is acceptable and the detection limits are sufficiently low to permit photochemical studies of the selected compounds and to identify photoproducts.

Dark and thermal tests have been carried out to confirm that there are no losses of analytes through volatilisation and/or thermal degradation. Thus, four water solutions containing the nitro musks mixture were sequentially extracted and each one was subjected to different treatments: standard SPME (the fibre is immediately desorbed in the GC injector); dark test; thermal test and UV irradiation. All of them were carried out as it is described in Section 2. The obtained results in these tests demonstrated that the reduction of analytical response only took place in the UV irradiation experiments, confirming the photodegradation of the target analytes; remaining less than 40% of the parent compound after 30 min of UV irradiation. Results are shown in Fig. 1.

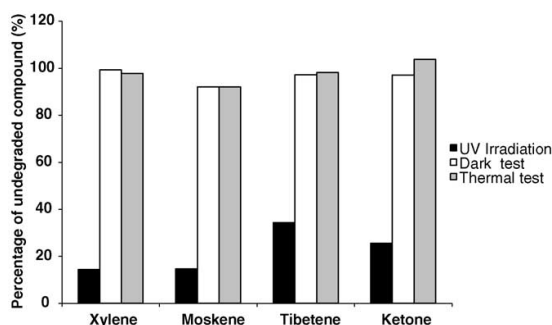


Fig. 1. Comparative results obtained for UV irradiation ($\lambda = 254$ nm), dark test and thermal test for the evaluated nitrated musk compounds.

3.2. Influence of irradiation time and kinetic studies

The preliminary experiments demonstrated that all nitrated musk compounds were photochemically degradable under the selected experimental conditions. Peak area changes for each individual compound after UV exposure have been evaluated, as it is shown in the chromatograms of Fig. 2 for two selected irradiation times. The four nitro musks showed comparable photodegradation behaviours. The obtained results in photo-SPME are expressed as percentage of undegraded compound (Table 1). The correspondent data from aqueous photodegradation experiments of nitro musks are also shown (Table 1). Photochemical reactions, both “on-fiber” and in aqueous media, follow first-order kinetics, indicating that the decrease in reagent concentration is an exponential function of irradiation time.

The rate constants and half lives for both systems were calculated (Table 2). The apparent first-order rate constants

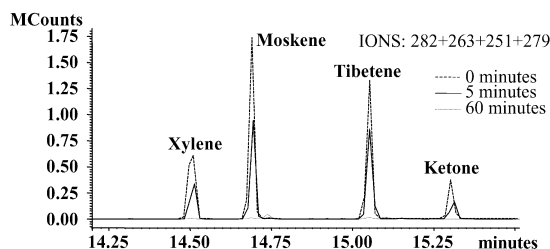


Fig. 2. Ion chromatograms showing the nitro musks “on-fiber” photodegradation.

(k_{ap}) of the photodegradation for each particular nitro musk has been determined as the slopes of the straight line equations obtained from linear regression: $\ln C$ versus time plot ($\ln C = -k_{ap}t + \ln C_0$), with squared regression coefficients mostly greater than 0.98 (Table 2). The correspondent half-life times (when the reagent species concentration is reduced to 50% of its initial amount) were also calculated using the expression: $t_{1/2} = \ln 2 / k_{ap}$, only applicable for first-order reactions. Two series of experiments departing from different musks initial concentrations (C_1 and C_2) have been carried out and calculations were made for the two sets of data, determining the total reaction order (n) by the “half-life time comparison method”:

$$n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2})_1 - \ln(t_{1/2})_2}{\ln C_2 - \ln C_1}$$

giving values close to the unity in all cases (Table 2).

The apparent first-order rate constants (k_{ap}) were similar independently of the initial concentration, as it should be in first-order reactions. Rate constants in the order of 10^{-4} s^{-1} have been determined in photo-SPME experiments

Table 2

Experimental values of the apparent first-order rate constants, half-life times and reaction orders for the nitro musks studied

Compound	“On-fiber” experiments			Aqueous photodegradation		
	C_1	C_2	n^a	C_1	C_2	n^a
Xylene						
k_{ap} (s^{-1})	0.0007	0.0008		0.0030	0.0032	
$t_{1/2}$ (s)	985	923	0.98	230	218	0.98
R^2	0.9939	0.9718		0.9930	0.9943	
Moskene						
k_{ap} (s^{-1})	0.0006	0.0007		0.0017	0.0024	
$t_{1/2}$ (s)	1249	1051	0.93	418	284	0.87
R^2	0.9873	0.9859		0.9893	0.9844	
Tibetene						
k_{ap} (s^{-1})	0.0004	0.0005		0.0014	0.0014	
$t_{1/2}$ (s)	1924	1496	0.93	497	485	0.99
R^2	0.9964	0.9675		0.9956	0.9728	
Ketone						
k_{ap} (s^{-1})	0.0006	0.0006		0.0026	0.0030	
$t_{1/2}$ (s)	1127	1257	1.03	271	231	0.94
R^2	0.9883	0.9793		0.9943	0.9908	

^a n , total reaction order.

Table 3
Retention times and characteristic ions of the photoproducts obtained in both media

Photoproduct key	Retention time (min)	Quantification ion (<i>m/z</i> , %)	Identification ions (<i>m/z</i> , %)	Xylene	Moskene	Tibetene	Ketone
P1	10.03	218 (100)	218, 172 (21), 157 (20)		+		
P2	10.88	236 (100)	236, 251 (8), 162 (6)			+	
P3	11.30	215 (100)	215, 187 (51), 170 (30)			+	
P4	11.75	231 (100)	231, 203 (53), 188 (26)			+	
P5	11.80	233 (100)	233, 216 (18), 248 (7)			+	
P6	12.18	233 (100)	233, 187 (98), 245 (25)			+	
P7	12.21	234 (100)	234, 188 (42), 173 (38)		+		
P8	12.27	245 (100)	245, 260 (12), 203 (10)		+		
P9	12.73	219 (100)	219, 234 (30), 173 (15)		+		
P10	12.83	261 (100)	261, 115 (24), 276 (17)				
P11	13.00	233 (100)	233, 248 (50), 187 (42)			+	
P12	13.39	233 (100)	233, 187 (35), 262 (10)		+		
P13	13.65	231 (100)	231, 248 (50), 203 (38)			+	
P14	13.85	262 (100)	262, 279 (90), 172 (26)	+			

Individual experiments were only carried out by photo-SPME.

and 10^{-3} s^{-1} in aqueous photodegradation experiments for all the nitrated musk compounds, suggesting that transformation kinetic is about one order of magnitude faster in water than on SPME coating. However, the rank in the k_{ap} on each media is the same, as it is demonstrated by a Spearman coefficient equal to unity. Consequently with k_{ap} values, half-life times varied from about 900 to 1900 s “on-fibre” and between 200 and 400 s in aqueous media. Butte et al. [16] reported rate constants in water of the same order than our aqueous data: supposedly, the higher power of irradiation lamp (150 W) could compensate the lower energy from the longer irradiation wavelengths they used. When H_2O_2 is added as oxidizing agent to combine with 254 nm UV irradiation [17], the photochemical degradation rate constants in water are about two to three orders of magnitude higher.

3.3. Identification of photoproducts

Fourteen different photoproducts were generated during the irradiation of nitro musks mixture “on-fibre” and in aqueous photodegradation experiments. The chemical structure of eight molecules has been determined based on their mass spectra and two of them were surely identified based also on data already published [13,14]. Individual studies, though only for “on-fibre” experiments, confirmed the origin of the photogenerated compounds detected in each particular case (indicated with a “+” sign in Table 3); their retention times and their identification and quantification ions with the correspondent relative abundances are also included.

3.3.1. Xylene photoproducts

P14, the only photoproduct detected upon UV irradiation of xylene (Table 3), was identified as 3,3,5,7-tetramethyl-4,6-dinitro-2-indolinone and it is one of the photoproducts identified by Zhao and Schwack [13] both in cyclohexane irradiation and on a layer of cellulose stearate, used as clothes simulator, and by Butte et al. [16] in water. The chemical

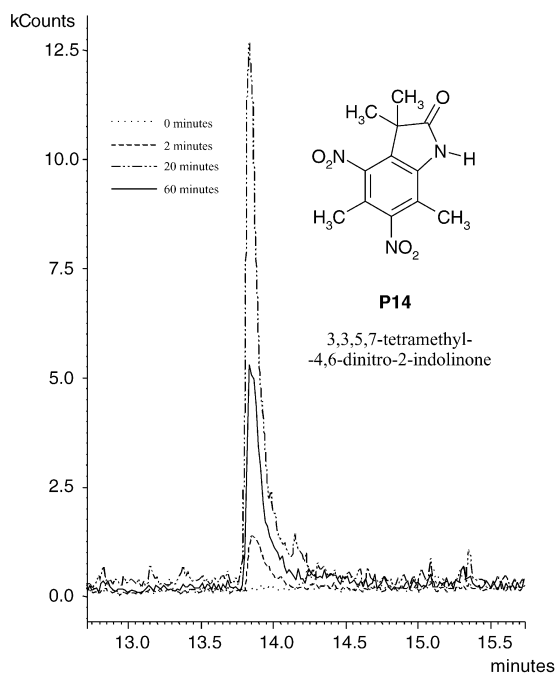


Fig. 3. Chemical structure and ion chromatograms at different irradiation times for the photoproduct detected in the photodegradation of musk xylene (P14).

structure of this compound and the correspondent ion chromatograms for three selected irradiation times are shown in Fig. 3. P14 is a photocyclization product originated from intramolecular attack of an electronically excited nitro group on the neighbouring *tert*-butyl group.

3.3.2. Moskene photoproducts

Up to date, there are no previous studies concerning musk moskene photodegradation pathways, and there is only a sug-

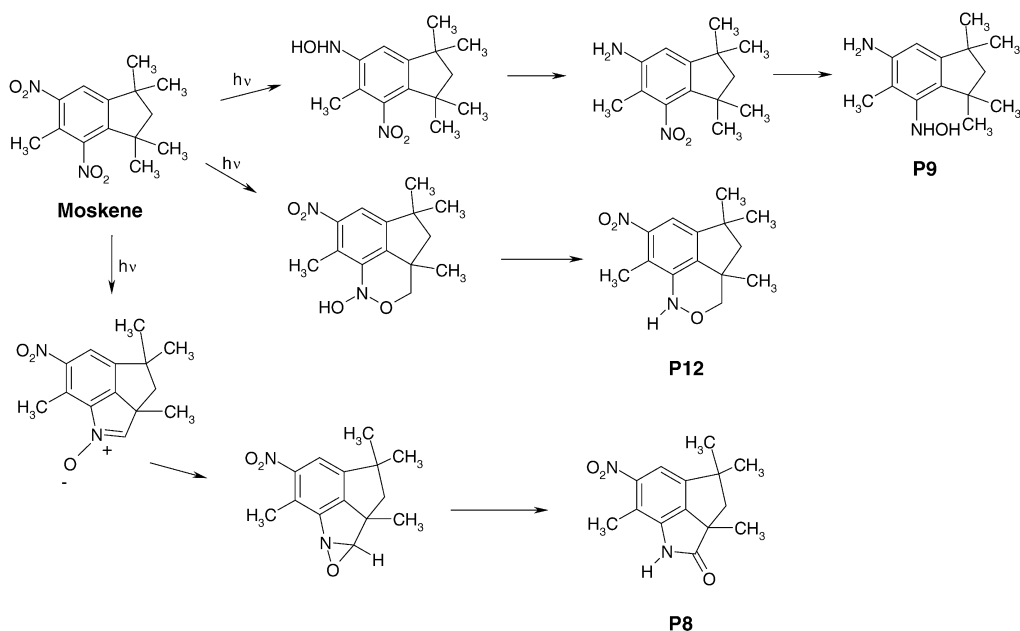


Fig. 4. Proposed photodegradation pathways for musk moskene.

gestion of an intermolecular dimerisation similar to that proposed by Butte et al. [16] for the musk ambrette. In this study, chemical structures of three photoproducts of moskene (P8, P9 and P12) and its photodegradation pathways are proposed

(Fig. 4) based on data about photodegradation of musks xylene and ketone [13,14], considering that chemical structures of all nitro musk compounds are similar, and by the obtained photoproducts mass spectra. There was no evidence of dimer

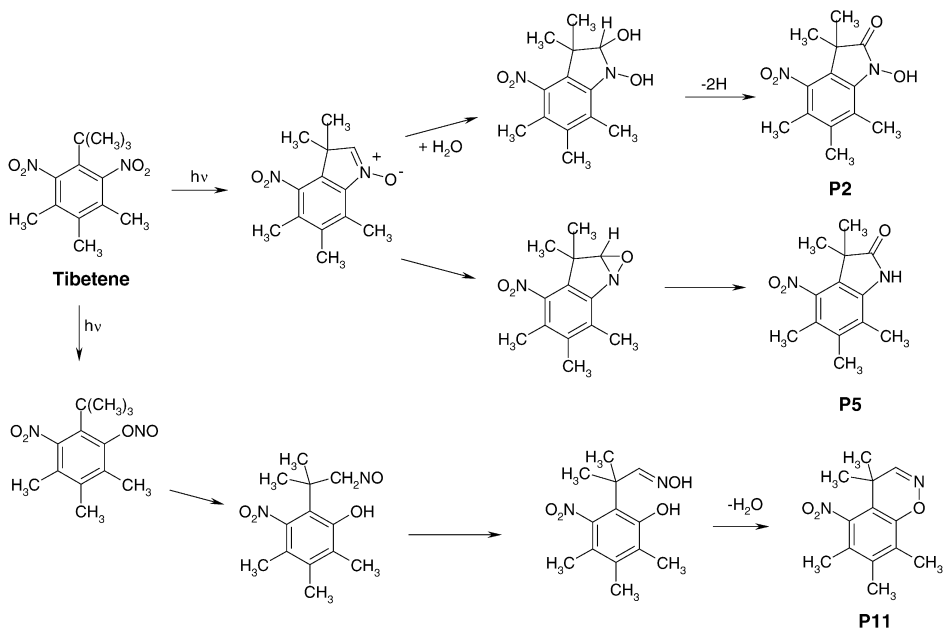


Fig. 5. Proposed photodegradation pathways for musk tibetene.

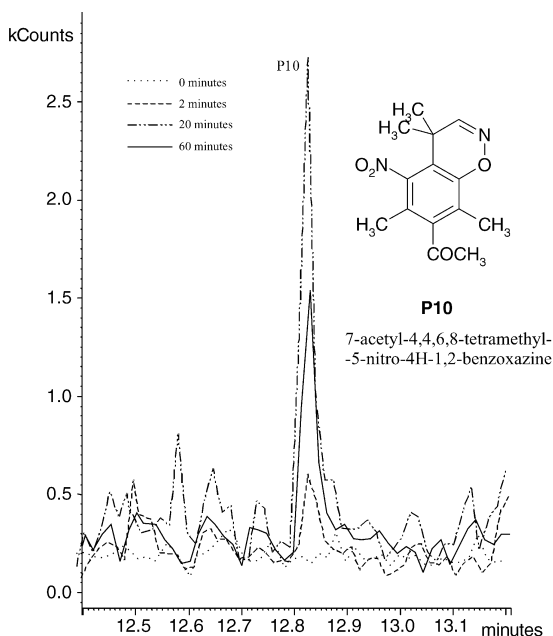


Fig. 6. Chemical structure and ion chromatograms at different irradiation times for the photoproduct detected in the photodegradation of musk ketone (P10).

formation even though the mass spectrometer method was modified on purpose. The main reaction was again photocyclization, leading to photoproducts P8 and P12. P9 is a minor photoproduct obtained by photoreduction of the nitro group.

3.3.3. Tibetene photoproducts

There is not bibliography of photodegradation pathways of musk tibetene either; but, in this case, the idea of an intramolecular reaction similar to that of musk xylene has been suggested by Butte et al. [16]. In fact, in this study three photoproducts (P2, P5 and P11) have been clearly identified, obtained by photocyclization from intramolecular attack of an electronically excited nitro group on the neighbouring *tert*-butyl group (Fig. 5). In the case of P11, there is a previous photorearrangement, before the cyclization of the molecule (Fig. 5).

3.3.4. Ketone photoproducts

Only one photoproduct (P10) has been detected from the photodegradation of musk ketone. This photoproduct was identified by Zhao and Schwack [14] with cyclohexane as the reaction medium as 7-acetyl-4,4,6,8-tetramethyl-5-nitro-4H-1,2-benzoxazine (Fig. 6); and it is originated through nitro-nitrite rearrangement, followed by H-abstraction from the *ortho*-position *tert*-butyl group, then six-membered ring formation and finally water elimination. The correspondent ion chromatograms for three selected irradiation times are also shown in Fig. 6.

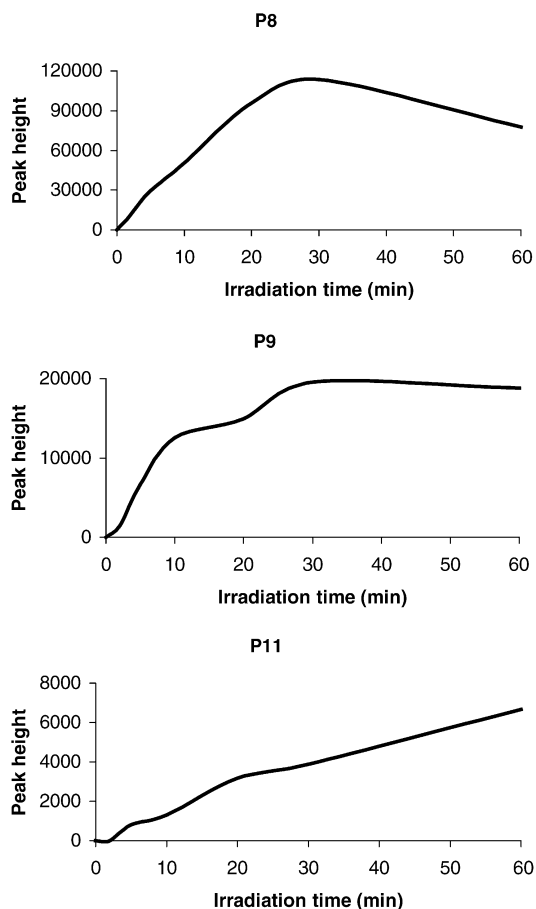


Fig. 7. Photoformation–photodegradation curves for some selected photoproducts.

3.3.5. Other photoproducts

The remaining six photoproducts could not be assigned to any of the proposed photodegradation pathways but all of them have been clearly detected after irradiation of the mixture and individual compounds. In fact, individual studies relate the presence of P1 and P7 with muskene photodegradation and P3, P4, P6 and P13 with tibetene photodegradation (Table 3).

3.4. Photoformation–photodegradation kinetics of the photoproducts

Phototransformation of nitro musks lead to new compounds that also underwent photochemical reactions and the responses (peak height) for some selected compounds at different irradiation times are displayed (Fig. 7). After nitro musks irradiation time of 60 min, all photoproducts can still be detected. Most of them exhibit a maximum peak height at 20–30 min; P8 is a representative compound of such be-

haviour. P9, a photoproduct of moskene, shows a more stable trend. Finally, P11, photoproduct of tibetene, shows a growing trend in the evaluated irradiation time range. The formation during photolysis of products more stable than the nitro musk compounds has already been suggested [16].

Acknowledgements

This research was supported by the project BQU2003-02090 from CICYT Spanish Commission for Research and Development, Ministerio de Ciencia y Tecnología, L.S.-P. would like to acknowledge her Doctoral grant to the CICYT.

References

- [1] P.J. Frosch, J.D. Johansen, I.R. White (Eds.), *Fragrances: Beneficial and Adverse Effects*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [2] C.G. Daughton, T.A. Ternes, *Environ. Health Persp.* 107 (1999) 907.
- [3] M. Winkler, J.V. Headley, K.M. Peru, *J. Chromatogr. A* 903 (2000) 203.
- [4] M. Winkler, G. Kopf, C. Hauptvogel, T. Neu, *Chemosphere* 37 (1998) 1139.
- [5] R. Kallenborn, R. Gatermann, S. Planting, G.G. Rimkus, M. Lund, M. Schlabach, I.C. Burkow, *J. Chromatogr. A* 846 (1999) 295.
- [6] J. Hajslová, P. Gregor, V. Chládková, K. Alterová, *Organohal. Comp.* 39 (1998) 253.
- [7] Th. Heberer, S. Gramer, H.J. Stan, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 27 (1999) 150.
- [8] R. Gatermann, J. Hellou, H. Hühnerfuss, G. Rimkus, V. Zitko, *Chemosphere* 38 (1999) 3431.
- [9] L.I. Osemwengie, S. Steinberg, *J. Chromatogr. A* 932 (2001) 107.
- [10] G.G. Rimkus, W. Butte, H.J. Geyer, *Chemosphere* 35 (8) (1997) 1497.
- [11] *Fragrances, Draft for Public Hearing*, Swedish Society for Nature Conservation, 2000 (<http://www.leffingwell.com/rap-bmv-fragrances2000.pdf>).
- [12] M. Llompарт, C. García-Jares, C. Salgado, M. Polo, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 999 (2003) 185.
- [13] X. Zhao, W. Schwack, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 74 (1998) 179.
- [14] X. Zhao, W. Schwack, *Toxicol. Environ. Chem.* 74 (1999) 217.
- [15] X. Zhao, W. Schwack, *Chemosphere* 39 (1999) 11.
- [16] W. Butte, S. Schmidt, A. Schmidt, *Chemosphere* 38 (1999) 1287.
- [17] M. Neamtu, I. Siminiceanu, A. Kettrup, *Chemosphere* 40 (2000) 1407.
- [18] M. Lores, M. Llompарт, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela, *Chemosphere* 47 (2002) 607.
- [19] M. Lores, M. Llompарт, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 963 (2002) 37.
- [20] M. Llompарт, M. Lores, M. Lourido, L. Sánchez-Prado, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 985 (2003) 175.
- [21] L. Sánchez-Prado, M. Lores, M. Llompарт, C. García-Jares, M. Lourido, R. Cela, *Rapid Commun. Mass Spectr.* 18 (2004) 1.
- [22] L. Sánchez-Prado, M. Llompарт, M. Lores, C. García-Jares, R. Cela, *J. Chromatogr. A* 1047 (2004) 271.

Study of the photoinduced degradation of polycyclic musk compounds by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry

Lucía Sanchez-Prado, Mercedes Lourido, Marta Lores, Maria Llompарт, Carmen Garcia-Jares* and Rafael Cela

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química, Instituto de Investigación y Análisis Alimentario, Universidad de Santiago de Compostela, Avda. das Ciencias s/n, 15706 Santiago de Compostela, Spain

Received 14 January 2004; Revised 23 March 2004; Accepted 23 March 2004

Polycyclic musks are widely used synthetic fragrances that have been identified during the last few years in biota samples and environmental matrices. Nevertheless, there is a lack of information concerning the photodegradation behavior of these compounds. In this work, the photoinduced degradation of six polycyclic musk compounds (Cashmeran, Celestolide, Phantolide, Galaxolide, Traseolide and Tonalide) was studied using a solid-phase microextraction (SPME) fiber as support. Musk fragrances were extracted from aqueous solutions using SPME fibers that were subsequently exposed to ultraviolet (UV) irradiation for different times. To study the degradation kinetics and to tentatively identify the photoproducts generated, gas chromatography coupled to ion trap mass spectrometry was used. Aqueous photodegradation studies were also performed. The on-fiber photodegradation approach avoids the need for further extraction processes and makes the identification of photoproducts easier, due to their higher concentration on the fibers. All musk compounds were easily photodegraded, suggesting that UV irradiation could work as a decontamination tool for these musks. Copyright © 2004 John Wiley & Sons, Ltd.

Polycyclic musks are synthetic fragrances containing two or three rings in their molecular structures and up to seven methyl groups as substituents. They are all ketones, with the exception of Galaxolide, that is a benzopyran and the only three-ringed structure (Table 1). Due to their great versatility and comparatively low cost of production, polycyclic musks have found broad-range usage in perfumery, being the choice of the industry particularly for household cleansing agents and cosmetics. Among the six fragrance ingredients considered in this paper, Cashmeran, Celestolide, Traseolide, Phantolide, Galaxolide and Tonalide, the last two represent about 95% of the market in the European Union for all polycyclic musks. The high consumption of these compounds, and consequently their continuous flow into the environment, together with their poor water solubility and high octanol/water partition coefficients, contribute to their accumulation in biota samples and environmental matrices.^{1–8} Therefore, it is of great concern to understand the degradation of polycyclic musks during waste treatment

processes.^{9,10} Among many methods of elimination of aromatics dissolved in water, ultraviolet (UV) irradiation or its combination with oxidizing agents in advanced oxidation processes (AOPs) is a valid approach.¹¹ However, the practical application of these tools depends on the photodegradable nature of the target compounds and their photoproducts, which are sometimes more resistant and even more toxic than the parent compounds. While it is possible to find in the literature some information concerning the photodegradation behavior of nitrated musk compounds,^{12–15} there is a lack of information on the photodegradation of polycyclic musks.

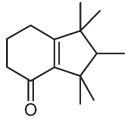
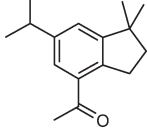
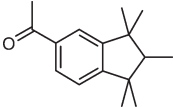
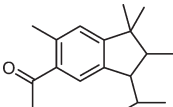
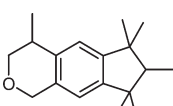
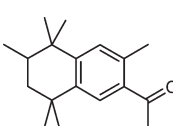
In the present paper the authors propose the use of solid-phase microextraction (SPME) fibers to perform photodegradation studies of polycyclic musks, and gas chromatography (GC) coupled to ion trap mass spectrometry (ITMS) to study the degradation kinetics and to tentatively identify the photoproducts generated. Solid-phase microextraction has been recently applied to the analysis of musk compounds in water and sludge samples,^{16–19} while the possibility of performing photochemical studies of compounds of environmental concern (e.g. PCBs and DDT) on SPME fibers has been demonstrated.^{20–22} On-fiber photodegradation avoids the need for further extraction processes and makes the identification of photoproducts easier, due to their higher concentration on the fibers. As water decontamination techniques operate in aqueous systems, the photodegradation of

*Correspondence to: C. Garcia-Jares, Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela, Avda. das Ciencias s/n, 15706 Santiago de Compostela, Spain.

E-mail: qncgj@usc.es

Contract/grant sponsor: Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain; contract/grant number: BQU2003-02090.

Table 1. Chemical structures, retention times, and selected ions for the analysis of the target musk compounds

Compound	Chemical structure	Retention time (min)	Quantification ion (<i>m/z</i>)	Identification ions (<i>m/z</i>)
Cashmeran		9.34	163	191, 206
Celestolide		11.06	229	173, 244
Phantolide		11.34	229	244, 187
Traseolide		11.91	215	173, 258
Galaxolide		11.99	213	243, 258
Tonalide		12.07	159	243, 187

musk compounds in water was also investigated using the same extraction technique (SPME).

EXPERIMENTAL

Materials

The musk compounds, 6,7-dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4-(5*H*) indanon-4-one (Cashmeran, DPML, [33704-61-9]), 4-acetyl-1,1-dimethyl-6-*tert*-butylindane (Celestolide, ADBI, [13171-00-1]), 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8-hexamethylcyclopenta-[*g*]-2-benzopyran (Galaxolide, HHCB, [1222-05-5]), and 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin (Tonalide, AHTN, 1506-02-1), were kindly supplied by Ventós (Cornella de Llobregat, Barcelona, Spain); 6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindane (Phantolide, AHMI, [15323-35-0]) and 5-acetyl-1,1,2,6-tetramethyl-3-isopropylindane (Traseolide, ATII, [68140-48-7]) were supplied by Promochem Iberia (Barcelona, Spain). Organic solvents were of analytical grade and purchased from Merck (Mollet del Vallés, Barcelona, Spain).

The SPME manual holder and fibers were obtained from Supelco (Bellefonte, PA, USA). In this work, 100 μ m fibers

coated with polydimethylsiloxane (PDMS) were used. The fibers were conditioned following the manufacturer's recommendations.

Stock solutions of the musks were prepared in acetone, and individual aqueous working solutions were prepared by appropriate dilution to attain a concentration level of 20 ng/mL for all musks (except Galaxolide, 4 ng/mL), and also solutions at a lower concentration level of 1 ng/mL for all the studied compounds.

SPME and photodegradation procedures

Microextraction experimental conditions were adapted from a previous study.¹⁸ Briefly, a 10-mL aliquot of a water sample containing the target compound is placed in a 22-mL headspace vial. The vial is sealed with a headspace aluminum cap with a Teflon-faced septum. Then the vial is immersed in a water bath at 100°C and allowed to equilibrate for 5 min before extraction. After this time the fiber is exposed to the headspace over the sample (HSSPME) for 30 min, and then thermally desorbed in the GC injection port for 5 min.

A laboratory photoreactor was used for photolysis experiments; two low-pressure mercury lamps (8–10 W) were combined in an arrangement that allows easy positioning of the object to be irradiated. For 'on-fiber' photodegradation experiments, after HSSPME extraction, the SPME fiber with the analyte already adsorbed was subjected to the 254-nm irradiation wavelength for selected times (2–60 min, or 120 min), located in an efficient hood to warrant adequate security conditions. For aqueous photodegradation experiments, two 3-mL portions of an aqueous solution containing the target musk were placed in synthetic quartz precision cells and submitted to UV radiation in the same way as that described above. After the irradiation period (2–60 min), the photolyzed solution was placed in 22-mL headspace vials and subjected to the same HSSPME procedure. For every set of experiments a control experiment (same HSSPME procedure but without irradiation) was performed.

GC/MS

Analyses were performed using a Varian 3800 gas chromatograph (Varian Chromatography Systems, Walnut Creek, CA, USA) equipped with a 1079 split/splitless injector, and coupled to an ion trap mass spectrometer (Varian Saturn 2000). The GC/MS system was operated by Saturn GC-MS workstation v5.4 software. The chromatographic column was a VA-5MS (25 m × 0.25 mm i.d. coated with a 0.25 µm film 5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane). The GC oven temperature program was: 40°C hold 2 min, rate 15°C/min to a final temperature of 280°C, hold for 5 min (total analysis time 23 min). Helium was employed as carrier gas at a constant flow rate of 1.2 mL/min. The injector was operated in the splitless mode (2 min). The temperatures of injector, transfer-line, manifold, and trap were set at 270, 280, 50 and 200°C, respectively. The ion trap mass spectrometer was operated in the electron ionization mode (70 eV). Experimental parameters for the acquisition and analysis of mass spectra were the following: full scan acquisition range, m/z 35–500 (to monitor photoproducts of greater molecular mass than the original musks); scan rate, 1 s/scan; multiplier voltage, 2100 V; axial modulation voltage, 4V; filament emission current, 23 µA; ionization control, automatic mode; filament/multiplier delay, 12 min. Retention times, as well as the identification and quantification ions selected for the target compounds, are shown in Table 1.

RESULTS AND DISCUSSION

Photodegradation of polycyclic musk compounds

Previous work to establish the viability of performing on-fiber photodegradation studies of DDT and PCBs indicated that, under the selected irradiation conditions (low-pressure mercury lamp, 18 W), on-fiber photodegradation took place on one of the commercial coatings, i.e., polydimethylsiloxane (PDMS). With other coatings such as polydimethylsiloxane-divinylbenzene (PDMS-DVB), GC/MS responses indicated that the extent of photodegradation was very limited.^{20–22} This finding was also confirmed for the polycyclic musks. Therefore, all the subsequent experiments were performed using PDMS SPME fibers.

Both dark and thermal tests are usually performed to ensure that any change in analytical response is due to the action of photons. Thus, four sequential experiments were prepared using independent aqueous solutions of each compound at a concentration level of 20 ng/mL. In the first experiment, solutions were extracted by SPME and the fiber was immediately desorbed for GC/MS analysis without further treatment. In the second, after extraction of the target musk, the fiber was exposed to UV radiation for 30 min and then submitted to GC/MS analysis. The last two experiments were the dark and thermal tests. The dark test was conducted by placing the fiber, with the corresponding musk adsorbed, inside a glass vial and covering the whole device with aluminum foil. The irradiation and analysis conditions were as previously described. For the thermal test, a lab heater maintained at 50°C was used. Such a temperature is high enough since inside the photoreactor the temperature never differs from the ambient value by more than ±1°C due to the efficient cooling devices.

Figure 1 shows that all polycyclic musks were photochemically degraded, with less than 10% of the parent compound remaining after 30 min of UV irradiation, except for Galaxolide (>50%). The results obtained in the dark and thermal test experiments demonstrated that no important losses of analytes occurred by volatilization and/or thermal degradation.

The photoreaction kinetics were monitored by studying the influence of the irradiation time on the extent of on-fiber photodegradation of the polycyclic musks. The analytes were first extracted from their aqueous solutions, and the fiber was then exposed to UV light for selected times, from 0–60 min. Subsequently, GC/MS analyses were performed, and peak area changes after UV exposure were evaluated. Figure 2 shows the kinetic curves obtained (results are expressed as responses relative to that of the non-degraded compound). Celestolide, Phantolide, Traseolide and Tonalide contain in their molecular structures two fused rings (one of them aromatic), one acetyl group (–COCH₃), and different alkyl substituents (see Table 1). These compounds present comparable photodegradation patterns, with disappearance rates leading to losses of >90% after 10 min of UV irradiation. Photochemical degradation of Cashmeran (with no benzene ring) is slower, but still faster than that of Galaxolide, which seems to have the most stable chemical structure (three fused rings, one of them aromatic) as it shows the slowest photodegradation rate.

Aqueous photodegradation kinetics were also studied by exposing aqueous solutions of the target musks to UV radiation for different times (from 0–60 min). After irradiation, HSSPME-GC/MS analyses were performed. As already observed in the photo-SPME experiments, also in aqueous solution all the studied compounds underwent photodegradation, showing kinetics that were only slightly faster than on-fiber.

Identification of photoproducts

Table 2 summarizes the tentative identifications based on GC/MS data of the photoproducts generated during the irradiation of polycyclic musks (at two different initial concentrations, 20 and 1 ng/mL) both on-fiber and in aqueous

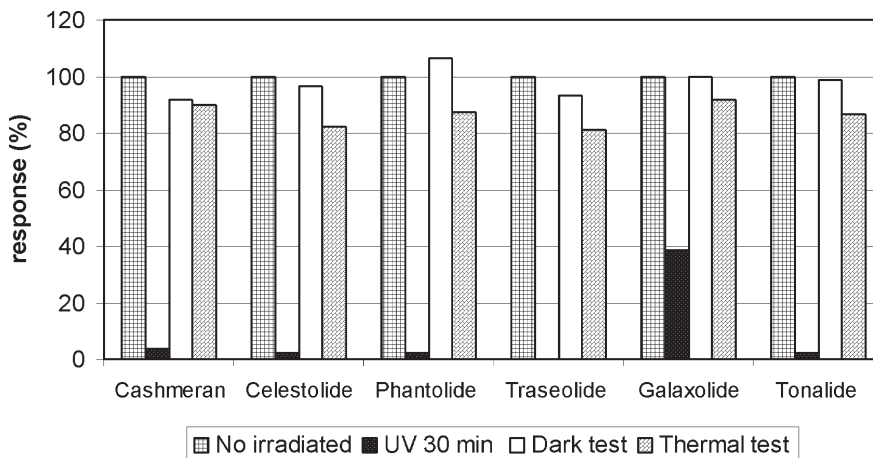


Figure 1. Comparison of extent of photochemical degradation of the target musk compounds under different experimental conditions using the on-fibre technique.

photodegradation experiments. Photoproducts are characterized by their retention times under the experimental conditions and by their mass spectra; the more intense ions are listed in Table 2. All compounds were identified in the on-fiber experiments working with solutions at the higher concentration level. When the same experiments were

performed at the lower concentration level, some products were not detected. In the aqueous photodegradation studies, only a few compounds could be detected after SPME of the photolyzed solution. These results highlight the main advantage of the photo-SPME technique; because the photogeneration of the photoproducts occurs *in situ* ('on-fiber'), the photoproducts are ready to be analyzed without additional extraction and/or dilution steps.

On the basis of both the structural information obtained from mass spectra of the photoproducts and the known photo-induced reactions found in the literature,²³ the degradation pathways for the polycyclic musk compounds are proposed in Fig. 3.

CONCLUSIONS

Gas chromatography coupled to ion trap mass spectrometry was used to study the photodegradation kinetics of polycyclic musk compounds and to tentatively identify the photoproducts generated. Polycyclic musks were degraded more than 90% after 10 min of UV-light exposure time, with the exception of Galaxolide, which presented slower degradation kinetics and required 120 min to degrade to the same extent. The use of SPME fibers as a support for photochemical degradation of organic pollutants such as the polycyclic musks allowed the *in situ* generation of the photoproducts, avoiding dilution steps and/or further manipulation of the samples before analysis, and clearly simplified the monitoring of the degradation process and the identification of the compounds generated.

To our knowledge the present work represents the first attempt to characterize the photochemistry of polycyclic musk compounds, and as such some points need much more study and effort to better understand the mechanisms involved. At this stage of the study our efforts were most focused on development of techniques allowing detection of the possible photodegradation products at concentration levels sufficient to permit their characterization.

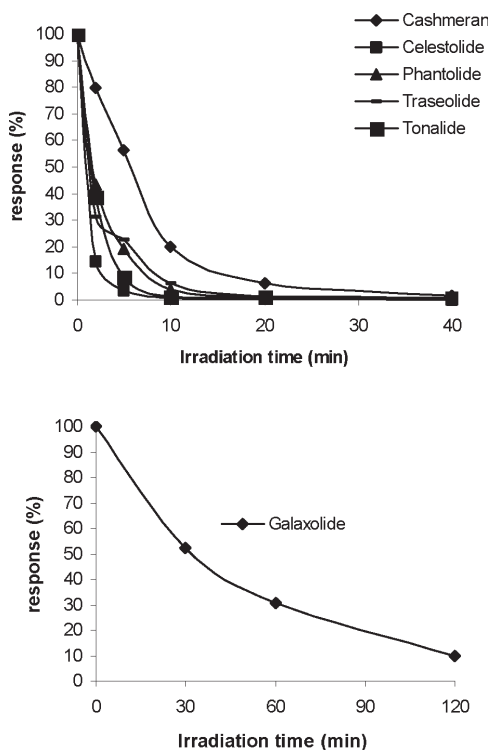


Figure 2. On-fiber photodegradation kinetics.

Table 2. Tentative identification of photoproducts generated by photo-SPME of the polycyclic musks investigated. Degradation products were all detected in photo-SPME experiments using 20 ng/mL solutions

Key	Photoproduct	Retention time (min)	Quantification ion (<i>m/z</i> , %)	Identification ions (<i>m/z</i> , %)
Cashmeran				
C1 ^{a,b}	1,1,2,3,3-pentamethyl-4a,6,7,7a-tetrahydro-4(5H)indanone	9.74	153 (100)	196 (42), 81 (28), 137 (15)
C2	1,1,2,3,3-pentamethyl-4-indanone	10.16	189 (100)	147 (63), 161 (68), 247 (35), 148 (28), 133 (20)
Celestolide				
Ce1	6- <i>tert</i> -butyl-4-ethyl-1,1-dimethylindane	10.71	215 (100)	131 (46), 159 (33), 230 (26), 191 (23), 111 (22)
Ce2	6- <i>tert</i> -butyl-2,2a,3,4-tetrahydro-4,4-dimethylcyclopenta[<i>c,d</i>]inden-1-one	11.02	227 (100)	242 (86), 186 (60), 185 (50), 184 (34), 243 (35), 143 (36)
Ce3	α -methyl-6- <i>tert</i> -butyl-1,1-dimethyl-4-indanemethanol	11.59	231 (100)	203 (95), 218 (70), 217 (49), 246 (36), 185 (28)
Ce4	Not identified	11.61	241 (100)	256 (60), 199 (33), 213 (32)
Ce5	6- <i>tert</i> -butyl-1,1-dimethyl-3-methylene-4-indancarboxylic acid	11.80	230 (100)	215 (36), 173 (28), 187 (22), 231 (20), 243 (16), 258 (11)
Ce6 ^{a,b}	7- <i>tert</i> -butyl-4,4-dimethyl-3,3a,4,5-tetrahydro-1H-cyclopenta[<i>d,e</i>]-2-benzopyran-1-one	12.14	243 (100)	258 (54), 244 (30), 259 (21)
Phantolide				
P1	1-(6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan-5-yl)ethanol	11.88	231 (100)	189 (22), 232 (18), 246 (10)
P2	3,5,6,7-tetrahydro-5,5,6,7,7-pentamethyl-2H-s-indacen-1-one	12.03	227 (100)	197 (35), 242 (34), 228 (19), 171 (15), 185 (14)
P3 ^a	6-acetyl-1,1,2,3,3-pentamethylindane-5-carbaldehyde	12.74	215 (100)	258 (67), 259 (63), 216 (23), 128 (20)
P4	5-ethyl-1,1,2,3,3,6-hexamethylindane	12.92	229 (100)	185 (57), 230 (16), 170 (13)
P5 ^a	6-(1-hydroxymethyl)-1,1,2,3,3-pentamethylindane-5-carbaldehyde	12.94	243 (100)	201 (72), 187 (21), 244 (17)
P6 ^{a,b,c}	3,5,5,6,7,7-hexamethyl-(3H)-indan[5,6- <i>c</i>]furan-1-one	13.15	243 (100)	201 (28), 244 (18), 199 (17), 183 (13), 258 (11)
Traseolide				
T1 ^{a,b}	(2R,3R)-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethylindane	10.28	201 (100)	202 (17), 173 (11), 159 (10), 145 (8), 131 (7), 216 (6)
T2a	(2R,3R)-3-isopropyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-1,1,2-trimethyl-s-indacene	11.02	227 (100)	242 (58), 186 (56), 185 (48), 143 (32), 105 (28), 199 (17)
T3	(2R,3R)-(3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethylindan-5-yl)ethanol	11.51	243 (100)	213 (32), 228 (25), 244 (18)
T4 ^a	(6R,7R)-7-isopropyl-3,5,6,7-tetrahydro-5,5,6-trimethyl-2H-s-indacen-1-one	11.62	242 (100)	256 (60), 214 (32), 200 (32), 157 (20), 171 (16)
T5 ^{a,b}	(6R,7R)-7-isopropyl-1,3-dihydro-1,5,5,6-tetramethyl-indan[5,6- <i>c</i>]furan	12.13	243 (100)	258 (28), 244 (16), 259 (10), 215 (8)
T6 ^{a,b,c}	(2R,3R)-3-isopropyl-2,3,7,8-tetrahydro-1,1,2-trimethylcyclopenta[<i>g</i>]-2-benzopyran-1-one	13.34	201 (100)	272 (57), 273 (30), 159 (26), 229 (21), 128 (17), 141 (17)
Galaxolide				
G1	5-isopropyl-1,1,2,3,3,6-hexamethylindane	11.5	229 (100)	157 (23), 199 (16), 141 (14)
G2	3,5,5,6,7,7-hexamethyl-3,5,6,7-tetrahydro-2H-s-indacen-1-one	12.29	241 (100)	198 (32), 256 (24), 242 (21), 183 (17), 213 (8)
G3 ^a	6-isopropyl-1,1,2,3,3-pentamethyl-5-indancarbaldehyde	12.94	201 (100)	243 (96), 187 (33), 200 (22), 229 (17), 244 (16)
G4	Not identified	13.04	243 (100)	201 (24), 243 (23), 183 (22), 187 (21)
Tonalide				
T1	6-ethyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin	11.80	229 (100)	173 (36), 187 (19), 230 (19), 231 (19)
T2 ^a	1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethylnaphthalen-2-yl)ethanol	11.84	245 (100)	243 (57), 260 (41), 259 (19), 246 (17), 203 (15)
T3	2,3,5,6,7,8-hexahydro-5,5,6,8,8-penta[<i>b</i>]naphthalen-1-one	12.79	241 (100)	185 (53), 199 (46), 256 (43), 169 (22), 242 (21), 215 (17)
T4 ^{a,b,c}	6,7,8,9-tetrahydro-6,6,8,9,9-pentamethyl-1H-benzo[<i>g</i>]isochromen-4-one	13.38	229 (100)	185 (39), 173 (32), 187 (23), 272 (23), 243 (17)
Ti1 ^d	1,2,5,6,7,8-hexahydro-1,5,5,6,8,8-hexamethyl-naphtho[2,3- <i>c</i>]furan			
Ti2 ^d	3-(1-hydroxyethyl)-5,6,7,8-tetrahydro-5,5,7,8,8-pentamethylnaphthalene-2-carbaldehyde			

^a Photoproduct also detected in photo-SPME experiments using 1 ng/mL solutions.^b Photoproduct also detected in aqueous photodegradation experiments using 20 ng/mL solutions.^c Photoproduct also detected in aqueous photodegradation experiments using 1 ng/mL solutions.^d Proposed intermediate structures (not detected by GC/MS).

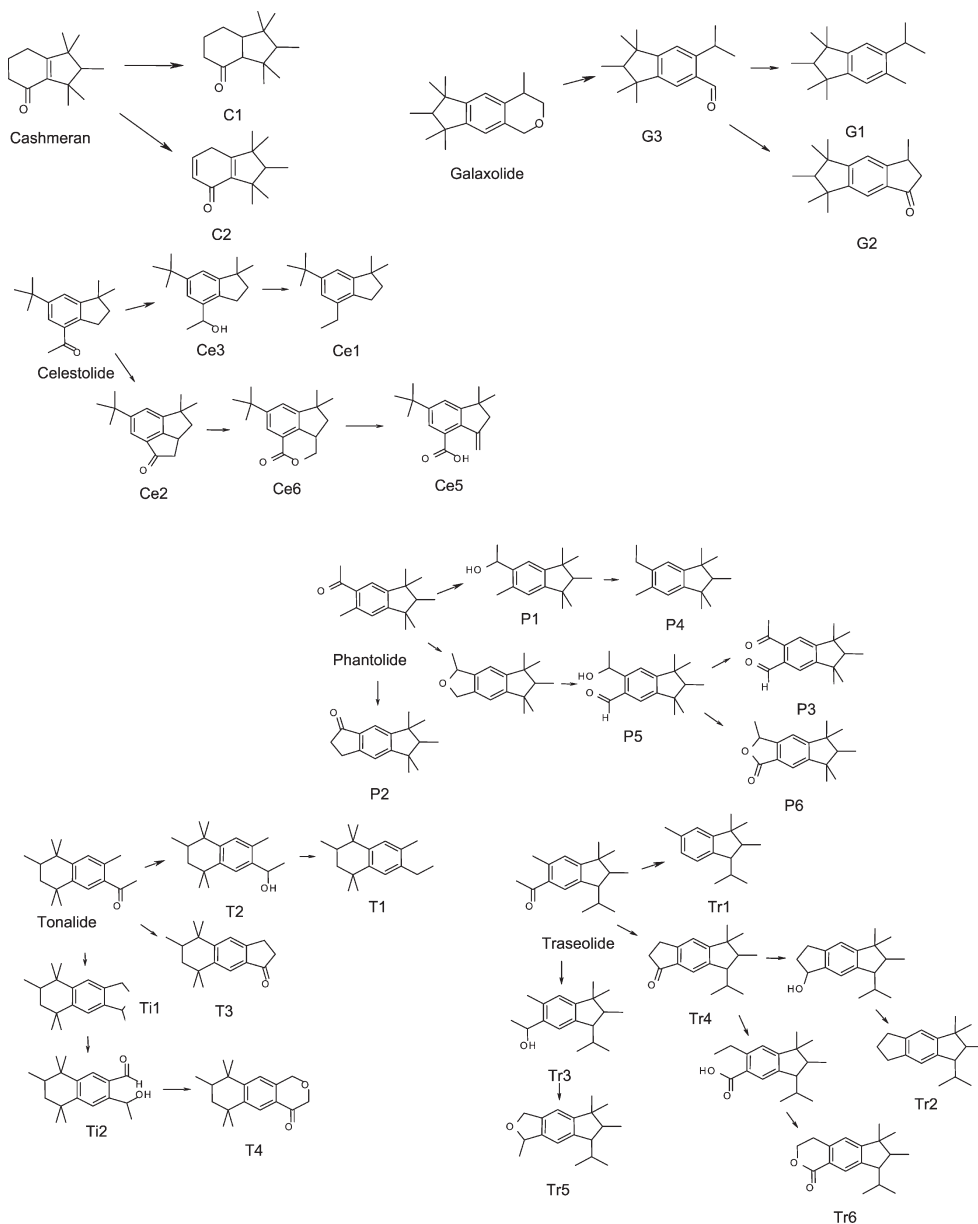


Figure 3. Proposed photodegradation pathways for the target polycyclic musk compounds.

Acknowledgements

This research was supported by the project BQU2003-02090 from CICYT (Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain). L. Sánchez-Prado would like to acknowledge her grant from the CICYT.

REFERENCES

1. Rimkus G, Wolf M. *Chemosphere* 1996; **33**: 2033.
2. Winkler M, Kopf G, Hauptvogel C, Neu T. *Chemosphere* 1998; **37**: 1139.
3. Bester K, Hühnerfuss H, Lange W, Rimkus G, Theobald N. *Water Res.* 1998; **32**: 1857.
4. Kallenborn R, Rimkus G. *J. Environ. Monitor.* 1999; **1**: 70N.
5. Fromme H, Otto T, Pilz K, Neugebauer F. *Chemosphere* 1999; **39**: 1723.
6. Kallenborn R, Gatermann R, Planting S, Rimkus G, Lund M, Schlabach M, Burkow IC. *J. Chromatogr. A* 1999; **846**: 295.
7. Gatermann R, Hellou J, Hühnerfuss H, Rimkus G, Zitko V. *Chemosphere* 1999; **38**: 3431.
8. Schwartz S, Berding V, Matthies M. *Chemosphere* 2000; **41**: 671.

9. van de Plassche EJ, Balk F. *Report 601503008*, National Institute of Public Health and the Environment (RIVM): Bilthoven, 1997.
10. Ford RA. *Dt. Lebensmittel-Rundschau* 1998; **94**: 268.
11. Halmann MM. *Photodegradation of Water Pollutants*. CRC Press: Boca Raton, 1996.
12. Butte W, Schmidt S, Schmidt A. *Chemosphere* 1999; **38**: 1287.
13. Zhao X, Schwack W. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1999; **74**: 179.
14. Zhao X, Schwack W. *Chemosphere* 1999; **39**: 11.
15. Neamtu M, Siminicaenu I, Ketrup A. *Chemosphere* 2000; **40**: 1407.
16. Heberer Th, Gramer S, Stan HJ. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 1999; **27**: 150.
17. Winkler M, Headley JV, Peru KM. *J. Chromatogr. A* 2000; **903**: 203.
18. Garcia-Jares C, Llompart M, Polo M, Salgado C, Macias S, Cela R. *J. Chromatogr. A* 2002; **963**: 277.
19. Llompart M, Garcia-Jares C, Salgado C, Polo M, Cela R. *J. Chromatogr. A* 2003; **999**: 185.
20. Llompart M, Lores M, Lourido M, Sánchez-Prado L, Cela R. *J. Chromatogr. A* 2003; **985**: 175.
21. Lores M, Llompart M, González-García R, González-Barreiro C, Cela R. *Chemosphere* 2002; **47**: 607.
22. Lores M, Llompart M, González-García R, González-Barreiro C, Cela R. *J. Chromatogr. A* 2002; **963**: 37.
23. Gilbert A, Baggott J. *Essentials of Molecular Photochemistry*. Blackwell Scientific Publications: Oxford, MA, USA, 1991.

Marta Lores · Maria Llompart · Lucia Sanchez-Prado
Carmen Garcia-Jares · Rafael Cela

Confirmation of the formation of dichlorodibenzo-*p*-dioxin in the photodegradation of triclosan by photo-SPME

Received: 22 September 2004 / Revised: 2 December 2004 / Accepted: 11 December 2004 / Published online: 9 February 2005
© Springer-Verlag 2005

Abstract Photodegradation is a possible way to eliminate organic pollutants from the environment but, at the same time, can be a source of toxic byproducts. The photochemical conversion of triclosan, a common pollutant in continental waters, into dichlorodibenzo-*p*-dioxin (DCDD) has been confirmed in our preliminary experiments employing photo-SPME (photo-solid-phase microextraction) using 18-W UV irradiation at 254-nm wavelength. Under these conditions, triclosan is rapidly photodegraded (70% of triclosan was degraded in 2 min); the most important novel aspect of this work is the conversion of triclosan to DCDD directly on the polydimethylsiloxane coating of the SPME fiber. Moreover, this conversion is also confirmed in non-buffered aqueous photodegradation experiments using SPME as the extraction technique. In all the experiments of this study, analysis was carried out by gas chromatography–electronic impact mass spectrometry (GC–EI/MS).

Keywords Photodegradation · UV irradiation · Solid-phase microextraction · Photo-SPME · Triclosan · Dioxin

Introduction

The determination of numerous pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface water is increasingly causing environmental concern. The complex environmental or potential impact of these substances or any of their degradation products is determined by their

biological activity and persistence in the environment. Photodegradation is, at the same time, a possible route to eliminate these compounds and a source of new byproducts.

Triclosan, 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol, a widely used antimicrobial, antibacterial, and preservative agent used in PPCPs, such as shampoos, toilet soaps, and deodorants, is a common pollutant in rivers and lakes [1–4].

The photochemical behavior of triclosan and other polychlorophenoxyphenols has been studied by some authors [1, 4–8], leading to conflicting results about its conversion to dichlorodibenzo-*p*-dioxin (DCDD). Some authors have reported that triclosan is unique amongst polychlorophenoxyphenols in that it does not undergo cyclization to its corresponding dioxin in methanol solution [5]. Ferrer et al. [6] found that the replacement of a chlorine atom by a hydroxyl group seems to be the preferred degradation pathway. The chlorine atom substitution by hydrogen and the cleavage of the C–O bond have also been observed by the same authors, although they did not observe the formation of DCDD in this particular study. Nevertheless, the formation of 2,7/2,8-DCDD as photoproduct of triclosan in water samples had been already demonstrated by Latch et al. [4], and more recently by Mezcua et al. [7]. Therefore, discrepancies on dioxin formation still persist, especially regarding the experimental conditions. Latch et al. [4] investigated the role of pH and irradiation wavelength on this reaction and they observed triclosan ring closure to 2,8-DCDD in aqueous solutions buffered at pH 8 or above, suggesting that the phenolate form of triclosan ($pK_a=8.1$) is photoreactive, whereas triclosan and its methyl ether are photostable. Tixier et al. [8] have also reported that direct phototransformation of the anionic form was the dominant photochemical degradation pathway of triclosan (laboratory conditions at 313 nm), but they did not identify photoproducts.

The triclosan ring closure reaction could have potentially important environmental and human health

M. Lores (✉) · M. Llompart · L. Sanchez-Prado
C. Garcia-Jares · R. Cela
Departamento de Química Analítica,
Nutrición y Bromatología, Facultad de Química,
Instituto de Investigación y Análisis Alimentario,
Universidad de Santiago de Compostela,
Avda. das Ciencias s/n, 15782
Santiago de Compostela, Spain
E-mail: qnmllores@usc.es

implications and, at this moment, it is becoming clear that more research is needed to clarify the importance and the persistence of the photodegradation products of triclosan.

Photo-SPME (photo-solid-phase microextraction) has recently been introduced as a new tool for the study of the photochemical behavior of various groups of organic compounds such as polychlorinated biphenyls (PCBs) [9, 10], pesticides [11, 12], and musks [13, 14]. With this technique, the organic pollutants are photodegraded in the SPME fiber coating thus representing a simple method with the well-known added advantages of SPME, especially compared with the classic extraction techniques or even the newer extraction techniques (e.g., solid-phase extraction) most commonly used in this type of photochemical studies. In addition, the photoproducts are generated directly in the fiber coating which permits the study of photodegradation products without any additional sample preparation thereby minimizing time consumption and common errors associated with the sample manipulation.

In the present study, the photoformation of DCDD as a photoproduct of triclosan has been confirmed by photo-SPME. The most important novel aspect of this work is the conversion to DCDD directly on the polydimethylsiloxane coating of the SPME fiber. Moreover, the conversion of triclosan to DCDD is also confirmed in non-buffered aqueous photolysis experiments using SPME as extraction technique.

Experimental

Triclosan and 2,8-DCDD ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$ in isoctane) were purchased from Aldrich Chemical Company Inc. and AccuStandard, respectively. Water solutions (5, 20, and 200 ng mL^{-1}) were prepared by dilution of a triclosan stock solution of $10 \mu\text{g mL}^{-1}$; 5-mL aliquots of the solutions were individually placed in 10-mL vials and the SPME fiber (100 μm , polydimethylsiloxane, PDMS, Supelco) was exposed to the solution carrying out direct SPME (room temperature and with magnetic agitation) for 30 min. In the control experiment (0 min of UV irradiation), the fiber, after extraction, was directly inserted into the injection port of the gas chromatograph and GC-MS analysis was performed. In the photodegradation experiments, the fiber, after extraction, was exposed to UV radiation (two low-pressure mercury lamps, 10 and 8 W, at 254 nm) for 2 and 5 min and then analyzed by GC-MS. For aqueous photodegradation experiments, 5-mL aliquots of the same solutions were placed in synthetic quartz precision cells and submitted to UV radiation. After the required irradiation time, the photolyzed solution was placed in a 10-mL headspace vial and subjected to the SPME procedure.

Dark and thermal tests were also performed to confirm that changes in triclosan SPME response after UV

irradiation of the fiber were only due to photodegradation. These tests are described in detail elsewhere [9–14].

Analyses were carried out on a Varian 3800 gas chromatograph (Varian Chromatography Systems, Walnut Creek, CA, USA) equipped with a 1079 split/splitless injector and an ion trap mass spectrometer Varian Saturn 2000 (Varian Chromatography Systems). Experimental parameters were as follows: column HP-5MS, 30 m \times 0.25-mm ID, 0.25- μm film; temperature program: 60°C, hold 2 min, rate 7°C min $^{-1}$ to 210°C, rate 15°C min $^{-1}$ to a final temperature of 280°C, hold for 2 min. Helium was employed as carrier gas, with a constant flow of 1.2 mL min $^{-1}$. The injector was programmed to return to the split mode after 2 min from the beginning of a run. Split flow was set at 50 mL min $^{-1}$. Injector temperature was held constant at 280°C. Trap, manifold, and transfer line temperatures were 250, 120, and 280°C, respectively. The mass spectrometer was used in the positive electron impact mode at 70 eV and a mass range of 80–400 u was scanned.

Results and discussion

The primary objective of this work was to demonstrate the applicability of photo-SPME to the study of the photochemical behavior of triclosan. In this study we found that triclosan photodegradation occurs after UV irradiation of SPME fiber coating (photo-SPME), previously enriched with the analyte. The quantification ion chromatograms ($m/z = 288 + 290$) obtained for the control (no irradiation of the fiber) and for the irradiation experiments show that 70% of the initial amount of triclosan was photodegraded after 2 min (Fig. 1). In this study, the generation of a photoproduct is clear and it can be seen in the same figure (ion chromatogram $m/z = 252 + 254$). The mass spectrum for this photoproduct confirms the identity of this compound as a DCDD (Fig. 2). In this figure, the base peak ions are $m/z = 252$ and $m/z = 254$, corresponding to the molecular ions $[\text{M}]^+$ and $[\text{M} + 2]^+$, respectively. The fragmentation ion $m/z = 189$ is formed after the loss of a chlorine atom and an ethyl group. Thus, triclosan is clearly a dioxin precursor and it is converted to dioxin by an intramolecular photochemical substitution reaction (Fig. 3). The possibility of the chlorine atoms being in 2,7- or 2,8-positions (2,7-DCDD, 2,8-DCDD) has been suggested by different authors; however, the most likely product of triclosan ring closure is 2,8-DCDD (see Fig. 1). However, a simple photoisomerization could lead to the 2,7-DCDD. The analysis of a 2,8-DCDD standard solution confirmed the same retention time (23.1 min) and the same mass spectra obtained in the photo-SPME experiments.

Experiments with 2 and 5 min of UV exposition were repeated several times on different days with different fibers and at three different concentration levels (5, 20, and 200 ng mL^{-1}). Experiments at 5 ng mL^{-1} were

Fig. 1 Chromatograms showing the on-fiber photodegradation of triclosan (ion chromatogram $m/z = 288 + 290$) and the photoformation of DCDD (ion chromatogram $m/z = 252 + 254$) after 2 min of photo-SPME

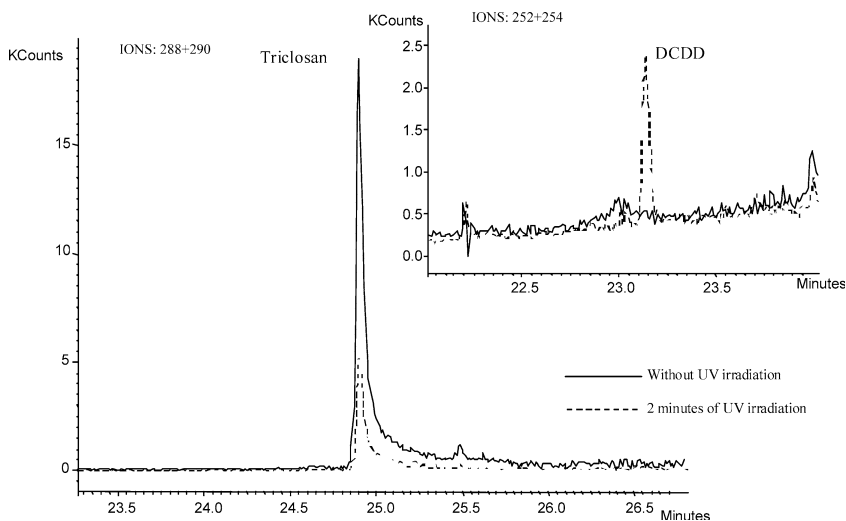


Fig. 2 Mass spectrum of the 2,8-DCDD, photogenerated after UV exposition of triclosan absorbed in PDMS fiber

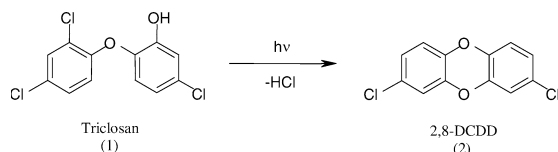
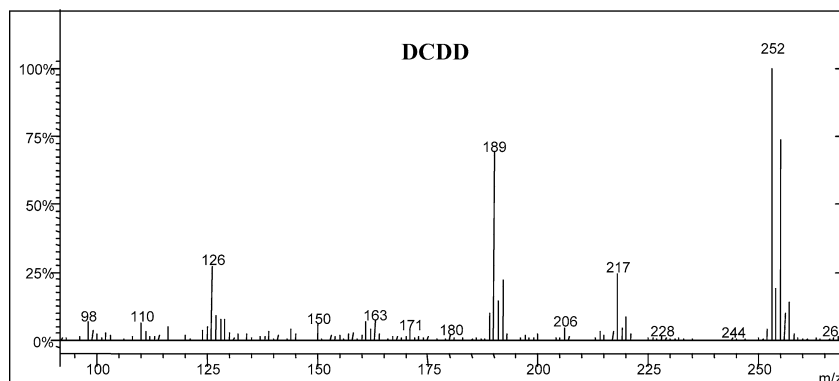


Fig. 3 Photoinduced ring closure of triclosan to 2,8-DCDD

Table 1 Percentage of triclosan degraded after 2 and 5 min of irradiation at different sample concentrations

Time (min)	Photodegradation (%)						RSD (%)
	5 ng mL ⁻¹		20 ng mL ⁻¹	200 ng mL ⁻¹	Average		
2	72.4	68.0	71.0	60.0	74.8	69.2	8.2
5	82.4	82.5	86.5	91.8	90.0	86.6	4.9

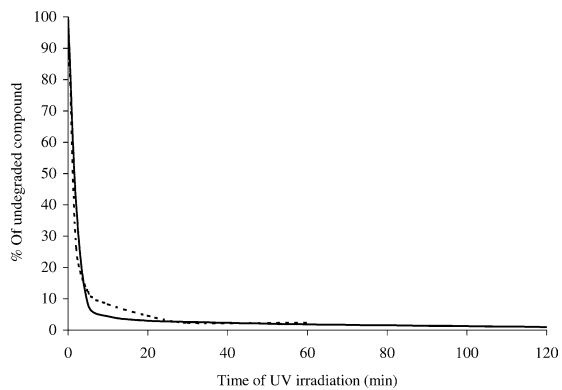
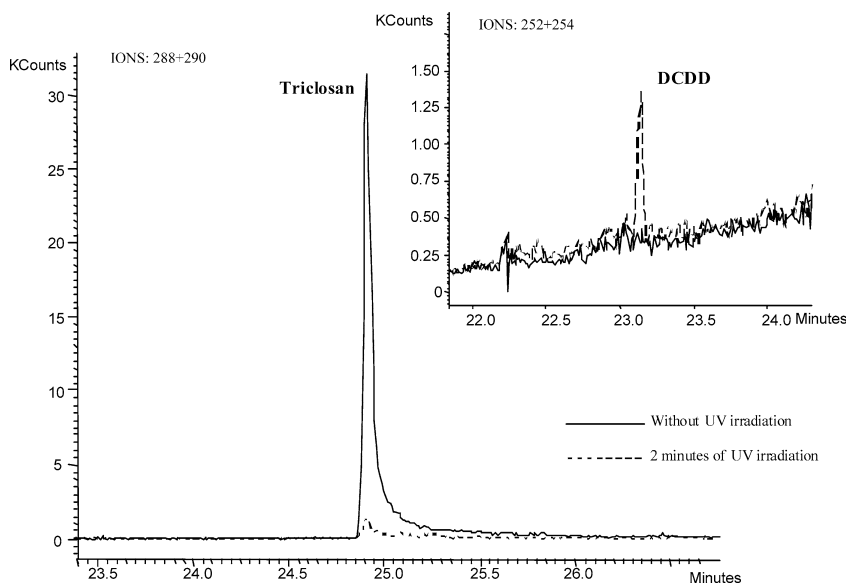


Fig. 4 On-fiber photodegradation kinetics of triclosan for two levels of concentration: 5 ng mL⁻¹ (dotted line) and 20 ng mL⁻¹ (solid line)

Fig. 5 Chromatograms showing the aqueous photodegradation of triclosan (ion chromatogram $m/z = 288 + 290$) and the photoformation of DCDD (ion chromatogram $m/z = 252 + 254$) after 2 min of irradiation



repeated three times. Results are presented in Table 1. Average photodegradation and relative standard deviation (RSD) were calculated considering the three concentration levels. As can be seen, percentages of degradation are very reproducible and the RSDs were 5–8% even when varying all the indicated factors (fiber, day, and concentration). In addition, complete kinetic studies were performed for two concentration levels (5 and 20 ng mL⁻¹) and are shown in Fig. 4. In light of these experiments, degradation kinetics appear to be independent of concentration. The estimated percentage of DCDD produced in these experiments ranged from 0.4 to 1.5.

We have also performed aqueous photodegradation experiments with Milli-Q water (pH 5.8) in the same conditions as the photo-SPME ones (equal concentration, UV wavelength, and exposure times) but using SPME as an alternative extraction technique to those classically employed. The obtained results have also confirmed triclosan photodegradation and DCDD photoformation in this media (see Fig. 5).

Therefore, DCDD formation appears to be obvious in this study. The important novel aspect of this work is the photoformation of DCDD directly in the fiber coating, where triclosan must be present in its molecular form. In addition, the formation of DCDD in the aqueous experiments demonstrates that this photo-transformation does not require basic media (as suggested by other authors [1, 4]), at least when samples are exposed to 254-nm-wavelength radiation. In the aforementioned studies, the authors exposed triclosan samples to sunlight [1] and wavelengths over 280 nm [4].

Further studies will be carried out to establish degradation kinetics of triclosan in real contaminated water

samples, both on-fiber and in aqueous solution. Moreover, photoformation kinetics of generated photoproducts under UV radiation and determination of their photochemical stability will be studied by using the photo-SPME technique. The influence of pH on the triclosan–dioxin conversion will also be investigated. In addition, other experiments using natural sunlight are planned. These studies will permit a better knowledge of the environmental behavior of triclosan.

Acknowledgements This research was supported by the projects BQU2002-01944 and BQU2003-02090 from CICYT (Spanish Commission for Research and Development, Ministerio de Ciencia y Tecnología), PGIDT01PXIC23701PN and PGIDT04PXIC23701PN from Xunta de Galicia. L.S.-P would like to acknowledge the CICYT for her doctoral grant.

References

1. Lindström A, Buerge IJ, Poider T, Bergquist PA, Müller MD, Buser HR (2002) *Environ Sci Technol* 36:2322–2329
2. Agüera A, Fernández-Alba AR, Piedra L, Mézcua M, Gómez MJ (2003) *Anal Chim Acta* 480:193–205
3. Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, Buxton HT (2002) *Environ Sci Technol* 36:1202–1211
4. Latch DE, Packer JL, Arnold WA, McNeill K (2003) *J Photochem Photobiol A: Chem* 158:63–66
5. Nilsson CA, Andersson K, Rappe C, Westermark SO (1974) *J Chromatogr* 96:137–147
6. Ferrer I, Mezcua M, Gómez MJ, Thurman EM, Agüera A, Hernando MD, Fernández-Alba AR (2004) *Rapid Commun Mass Spectrom* 18:443–450
7. Mezcua M, Gómez MJ, Ferrer I, Agüera A, Hernando MD, Fernández-Alba AR (2004) *Anal Chim Acta* 524:241–247
8. Tixier C, Singer HP, Canonica S, Müller SR (2002) *Environ Sci Technol* 36:3482–3489
9. Lores M, Llompарт M, González-García R, González-Barreiro C, Cela R (2002) *Chemosphere* 47:607–615

10. Lores M, Llompart M, González-García R, González-Barreiro C, Cela R (2002) *J Chromatogr A* 963:37–47
11. Llompart M, Lores M, Lourido M, Sánchez-Prado L, Cela R (2003) *J Chromatogr A* 985:175–183
12. Sánchez-Prado L, Llompart M, Lores M, Garcia-Jares C, Cela R (2004) *J Chromatogr A* 1047:271–279
13. Sánchez-Prado L, Lourido M, Lores M, Llompart M, Garcia-Jares C, Cela R (2004) *Rapid Commun Mass Spectrom* 18:1186–1192
14. Sánchez-Prado L, Lores M, Llompart M, Garcia-Jares C, Lourido M, Cela R (2004) *J Chromatogr A* 1048:73–80

Lucía Sánchez-Prado · María Llompart · Marta Lores ·
María Fernández-Álvarez · Carmen García-Jares ·
Rafael Cela

Further research on the photo-SPME of triclosan

Received: 11 October 2005 / Revised: 22 December 2005 / Accepted: 10 January 2006 / Published online: 7 March 2006
© Springer-Verlag 2006

Abstract In this study the photoinduced degradation of triclosan has been investigated by photo-solid-phase microextraction (photo-SPME). In photo-SPME, photo-degradation is carried out on the SPME fibre containing the target compound. Triclosan was extracted from aqueous solutions by use of polydimethylsiloxane SPME fibres and these were subsequently exposed to UV irradiation (power 8 W, wavelength 254 nm) for different times (from 2 to 60 min). The photodegradation kinetics of triclosan were investigated, the photoproducts generated were tentatively identified, and the photochemical behaviour of these products was studied by use of this on-fibre approach followed by gas chromatographic–mass spectrometric analysis. Eight photoproducts were tentatively identified, including chlorinated phenols, chlorohydroxydiphenyl ethers, 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin, and a possible dichlorodibenzodioxin isomer or dichlorohydroxydibenzofuran. The main photodegradation mechanisms were postulated and photodegradation pathways proposed. The effect of pH on triclosan degradation and on triclosan-to-dioxin conversion was also investigated. Triclosan degradation occurred, and generation of 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin was confirmed, throughout the pH range studied (from 3 to 9).

Keywords Photodegradation · Solid-phase microextraction · Photo-SPME · Triclosan · Dioxin · Chlorophenol

Introduction

Triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy) phenol) is a very popular antibacterial agent that has found increasing use in personal care products, cosmetics, anti-microbial creams, acne treatment, lotions, and hand soaps. It is also used as an additive to plastics, polymers, textiles, and implantable medical devices because of its antibacterial activity [1]. Although it is removed to a large extent during conventional wastewater treatment [2, 3], continuous introduction of triclosan to the aquatic environment is still occurring. Because of its widespread use, triclosan has been found in wastewaters [4–9], surface waters and streams [4, 10–13], sediments [2, 5, 14], and fish [15].

Although triclosan is a lipophilic compound [2, 16, 17] with low human toxicity, the compound has attracted attention because its chemical structure is similar to those of highly toxic and persistent contaminants, for example dioxins, and because of the possibility of its conversion to these hazardous compounds.

Photochemical reactions (reactions induced by UV or visible light) play a major role in the environment and these phototransformation processes seem to be the main route of elimination of triclosan [18], although biodegradation processes are also relevant [19, 20]. Several authors [16, 18, 21–28] have studied the photodegradation of triclosan in different media, including water. In some of these studies 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin (2,8-DCDD) was found as a degradation product [22, 23, 26].

Because it is a chlorinated phenol derivative, the speciation of triclosan is determined by pH. The pH of natural waters and wastewaters is usually lower than or close to the pK_a of triclosan (7.8 ± 0.35), so the compound occurs naturally in both the non-ionic and ionic forms. Because of the effect of pH on the photoreactivity of triclosan, most of the studies mentioned above were conducted at neutral or basic pH. From the results reported it can be generally concluded that the phenolate form of triclosan is photoreactive whereas the phenol form seems to be photostable [18, 22, 26, 27], so generation of 2,8-DCDD in aqueous media is possible at neutral or basic pH only.

L. Sánchez-Prado · M. Llompart (✉) · M. Lores ·
M. Fernández-Álvarez · C. García-Jares · R. Cela
Departamento de Química Analítica,
Nutrición y Bromatología, Facultad de Química,
Instituto de Investigación y Análisis Alimentario,
Universidad de Santiago de Compostela,
Avda. das Ciencias s/n,
15782 Santiago de Compostela, Spain
e-mail: qblvrlgb@usc.es

In previous work [29] we used photo-SPME to confirm the formation of 2,8-DCDD during photodegradation of triclosan. In photo-SPME, analytes are irradiated after being extracted from water and retained in SPME fibres. This powerful tool has successfully enabled study of the photochemical behaviour of several groups of organic pollutants [30–34]. The most important feature of that work [29] was conversion of triclosan to 2,8-DCDD directly on the polydimethylsiloxane coating of the SPME fibre, where this compound must be present in its molecular form. We also confirmed these results in aqueous photodegradation experiments using spiked MilliQ water (pH 6).

In this paper we report a deeper study of the photoinduced degradation of triclosan by use of photo-SPME and UV irradiation followed by gas chromatographic–mass spectrometric analysis. The photodegradation kinetics of triclosan were investigated, the photoproducts generated were tentatively identified, and the photochemical behaviour of these products was studied. Eight photoproducts were tentatively identified including 2,8-DCDD and other highly toxic compounds, for example 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP). The effect of pH on the photochemical behaviour of triclosan was also investigated. This led to the finding that triclosan–dioxin conversion occurs irrespective of pH and thus does not require basic media.

Experimental

Triclosan was obtained from Aldrich Chemical Company (Seelze, Germany). Triclosan stock and intermediate solutions were prepared in acetone (Merck, Mollet del Vallés, Barcelona, Spain). Aqueous solutions of triclosan were prepared by appropriate dilution with deionised water further purified with a MilliQ water-purification system (Millipore, Bedford, MA, USA).

Aqueous solutions (5 mL) containing 20 or 200 ng mL⁻¹ triclosan were placed in 10-mL vials and direct SPME was performed by exposing a 100 µm polydimethylsiloxane (PDMS) SPME fibre (Supelco, Bellefonte, PA, USA) to the solution, at room temperature, for 30 min, with magnetic stirring. In the control experiment (0 minutes of UV irradiation), the fibre, after extraction, was inserted directly in the injection port of the gas chromatograph and GC–MS analysis was performed. In the photodegradation experiments, after extraction the fibre (suspended in air) was exposed to UV radiation in a laboratory-made photoreactor for the required time (0–60 min) before GC–MS analysis. For aqueous photodegradation experiments, the aqueous solutions (5 mL) were placed in synthetic quartz precision cells and submitted to UV radiation. After the required irradiation time the irradiated solution was placed in a 10-mL headspace vial and subjected to the SPME procedure. In some of the experiments, the aqueous solutions of triclosan were acidified or made alkaline with aqueous sulfuric acid or sodium hydroxide (Merck), respectively.

Analysis was performed with a Varian 3400 CX gas chromatograph (Varian Chromatography Systems, Walnut Creek, CA, USA) equipped with a 1077 split/splitless injector and a Varian Saturn 3 (Varian Chromatography Systems) ion-trap mass spectrometer. Experimental conditions were: column, 30 m×0.25 mm i.d. HP-5MS, 0.25 µm film; temperature program, 60°C, hold 2 min, rate 15°C min⁻¹ to 210°C then 10°C min⁻¹ to a final temperature of 280°C, hold for 2 min. Helium was employed as carrier gas at a constant pressure of 8 psig. The injector was programmed to return to the split mode (split ratio 50:1) 2 min after the beginning of a run. Injector temperature was held constant at 280°C. The GC–MS interface and ion-trap temperatures were 290 and 250°C, respectively. The ion-trap mass spectrometer was operated in the electron-impact mode; the ionization energy was 70 eV. The mass range scanned in full-scan acquisition mode was *m/z* 40–400.

Fig. 1 “On-fibre” photodegradation kinetics of triclosan at 200 ng mL⁻¹ (continuous line) and 20 ng mL⁻¹ (broken line) in water. The graph showing the dependence of the logarithm of triclosan response on irradiation time is also included

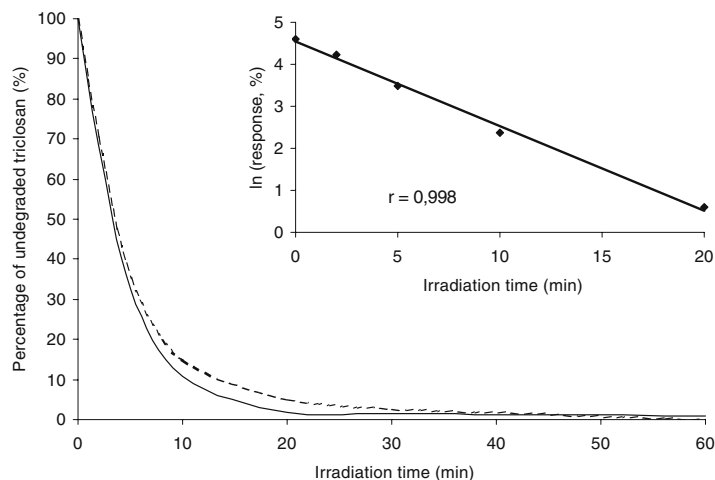
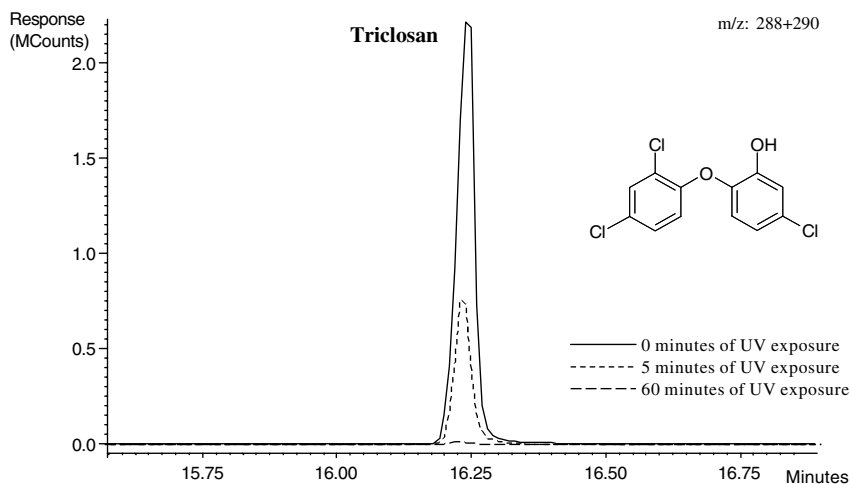


Fig. 2 Ion chromatogram showing the “on-fibre” photodegradation of triclosan



Results and discussion

In preliminary work on this subject we detected rapid photodegradation of triclosan (87% was degraded in 5 min) by UV irradiation (18 W, 254 nm) and its conversion to DCDD directly on the polydimethylsiloxane coating of the SPME fibre. Conversion of triclosan to DCDD was also confirmed in unbuffered aqueous photodegradation experiments at neutral pH, with SPME as extraction technique [29]. The rapid photodegradation of triclosan under these experimental conditions made it impossible to follow the photodegradation pathways and to identify other possible photoproducts. In the current work, therefore, all experiments were performed at lower nominal power (8 W).

Kinetic photodegradation studies were performed using photo-SPME. The irradiation time was varied from 0 to 60 min (seven points) and the experiments were conducted at two levels of concentration (20 and 200 ng mL⁻¹). The results are shown in Fig. 1. Under these conditions, photodegradation of triclosan is still rapid but slower than with 18 W and, after exposure to UV for 5 min, 35% of the initial amount of triclosan remains in the fibre. As is apparent from this figure, the photodegradation of triclosan follows first-order kinetics and, as expected, the decay curve is similar for both concentrations.

These results again confirm that the molecular form of triclosan (the species absorbed in the non-polar coating of the SPME fibre) is photoreactive.

Figure 2 shows the quantification ion chromatograms ($m/z=288+290$) obtained after irradiation for 0, 5 and 60 min. The decrease in the analytical response of triclosan as the UV exposure time increases is clearly observed.

To evaluate the variability of the photo-SPME process two series of experiments were conducted on different days for each concentration level (20 and 200 ng mL⁻¹). The percentage degradation was very reproducible and RSD was less than 6%. Then, the precision of the technique can be regarded as excellent taking into account the simultaneous variation of both day and concentration.

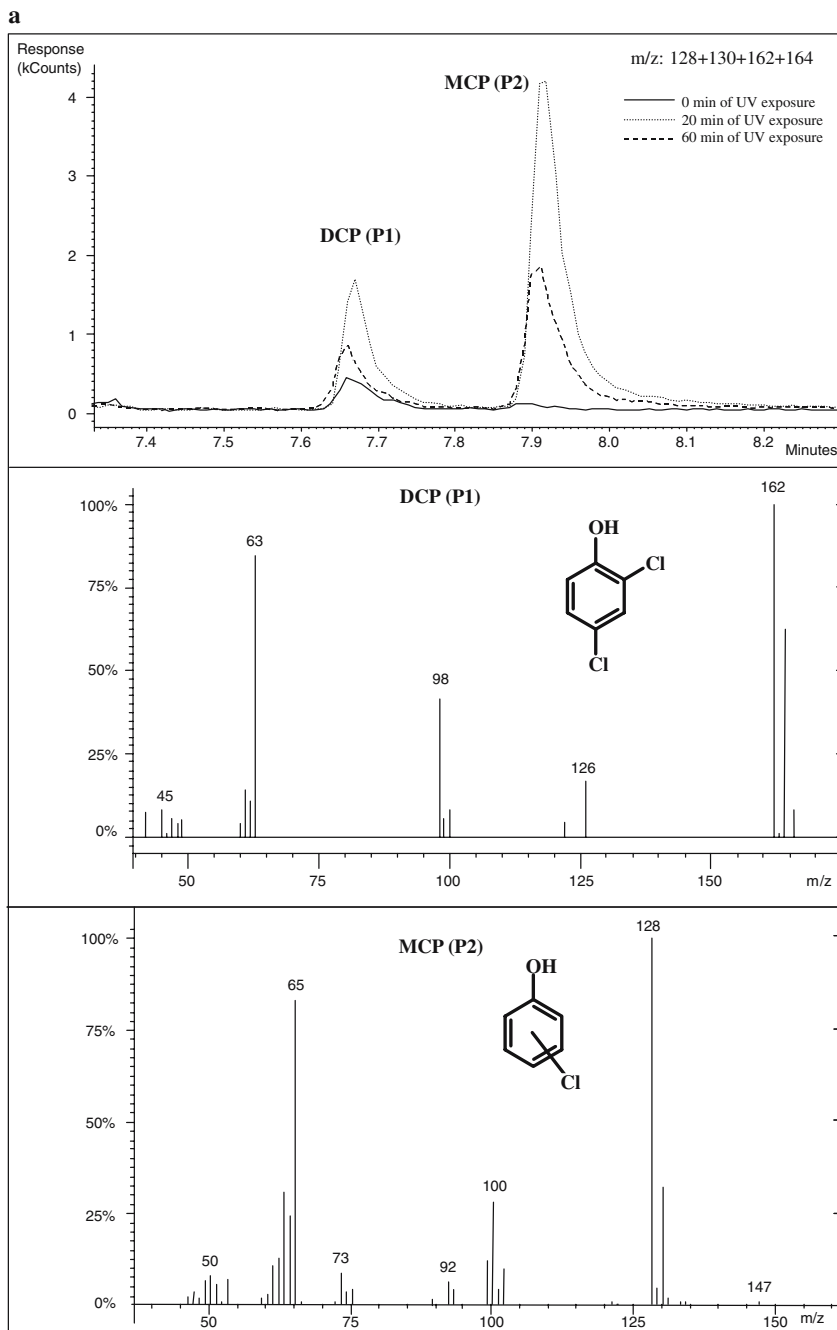
Photoproduct identification and photodegradation pathways

Eight photoproducts were found and tentatively identified on the basis of their mass spectra, information found in the literature [16, 23, 26, 35], and the NIST Mass Spectral Database. Table 1 summarizes these photoproducts, including an identification number, the retention time, characteristic m/z of fragments of the mass spectra, and

Table 1 Photoproducts generated in on-fibre photodegradation of triclosan (8 W, 254 nm)

Peak number	Retention time (min)	Compound	M ⁺ ion	Identification ions	Previously found (Ref.)
P1	7.67	Dichlorophenol	162	162,164,63	23–25
P2	8.00	Monochlorophenol	128	128,130,65	
P3	13.22	Monochlorohydroxydiphenyl ether	220	220,222,185	
P4	14.44	Dichlorohydroxydiphenyl ether	254	184,254,256	16, 24
P5	14.69	Dichlorohydroxydiphenyl ether	254	184,254,256	
P6	14.91	2,8-DCDD	252	252,254,189	21–23, 26
P7	15.00	Dichlorohydroxydiphenyl ether	254	184,254,256	16, 24
P8	17.10	Hydroxydichlorodibenzofuran? or DCDD?	252	252,254,189	35

Fig. 3 Ion chromatograms showing the “on-fibre” photo-formation and decay of triclosan photoproducts and experimental mass spectra. **a)** P1 and P2; **b)** P3; **c)** P4, P5 and P7; **d)** P6 and P8

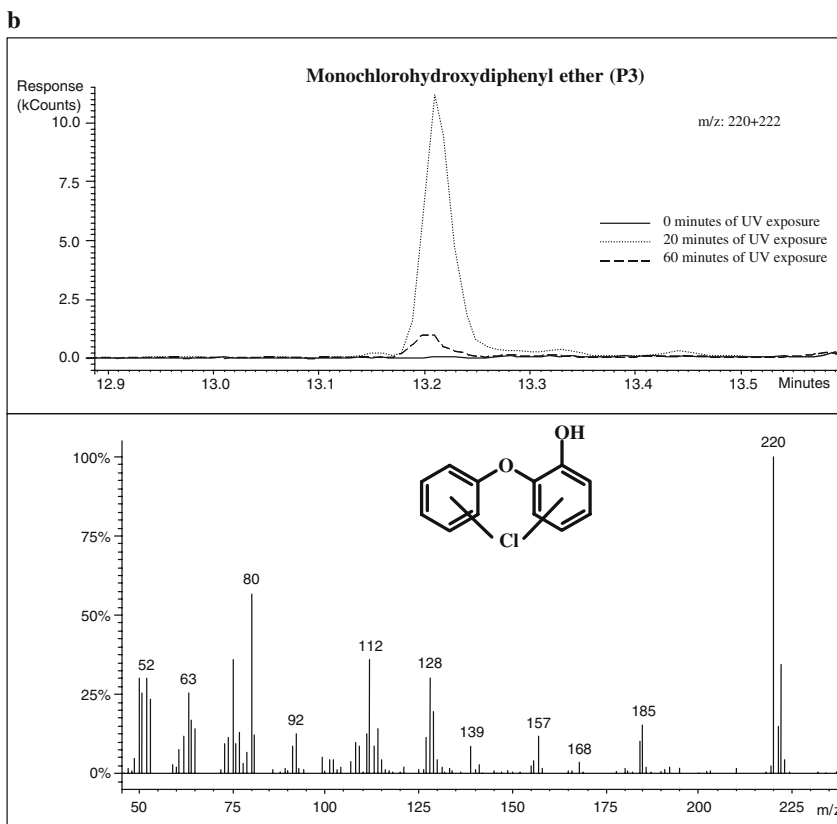


the possible identity of the compounds. Some of these compounds have previously been found in other photo-degradation studies (last column of Table 1).

GC chromatograms illustrating photoproduct formation and their mass spectra are shown in Fig. 3.

P1 was tentatively identified as a dichlorophenol (DCP) (Fig. 3a). The mass spectrum of this photoproduct contains two characteristic peaks, $m/z=162$ and $m/z=164$, corresponding to the $[M]^+$ and $[M+2]^+$ ions, respectively. The ion $m/z=126$ is formed by loss of a chlorine atom. Several authors [23–25] have also observed the formation of this

Fig. 3 (continued)



compound in the photodegradation of triclosan, and identified it as 2,4-DCP (on the basis of the retention time of an authentic standard). This photoproduct can be generated by the photoinduced hydrolysis of triclosan and P4 leading to loss of one of the aromatic rings. Formation of this product is of concern, because it is regarded as a priority pollutant [36].

P2 was tentatively identified as a monochlorophenol (MCP) (Fig. 3a). The mass spectrum contains the characteristic molecular cluster $m/z=128$ and $m/z=130$, corresponding to $[M]^+$ and $[M+2]^+$. This product is easily formed by reductive dechlorination of P1 or by direct hydrolysis of triclosan or the chlorohydroxydiphenyl ethers with loss of one of the aromatic rings.

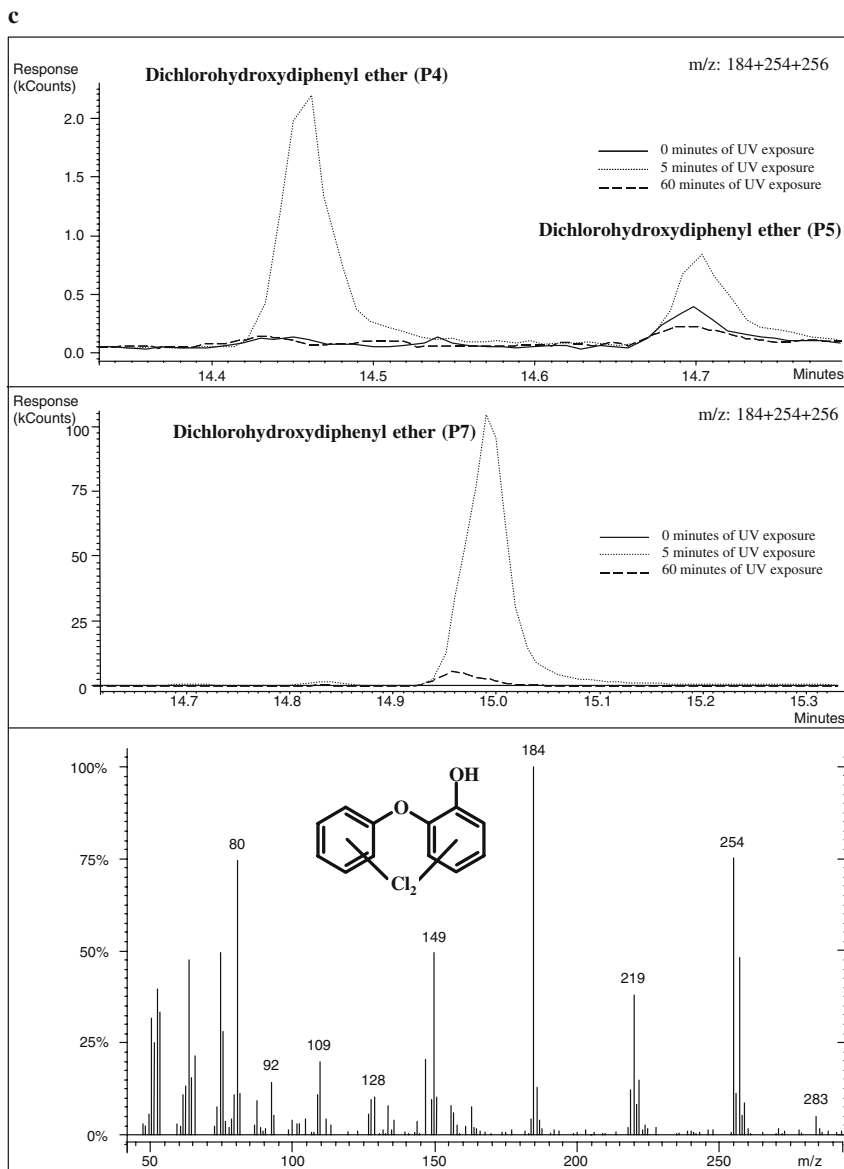
Photoproduct P3 (Fig. 3b) was tentatively identified as monochlorohydroxydiphenyl ether, molecular formula $C_{12}H_9ClO_2$. Its mass spectrum is mainly characterized by $m/z=220$ and $m/z=222$, corresponding to the molecular cluster, and the ion $m/z=185$, formed by loss of a chlorine atom. This compound might be generated by reductive dechlorination of triclosan and/or photoproducts P4, P5, and P7.

Photoproducts P4, P5, and P7 (Fig. 3c) have identical mass spectra and were tentatively identified as three positional isomers of dichlorohydroxydiphenyl ether, mo-

lecular formula $C_{12}H_8Cl_2O_2$. The mass spectrum is mainly characterized by the ions $m/z=254$ and $m/z=256$, corresponding to the ions $[M]^+$ and $[M+2]^+$, respectively. The base peak ion is $m/z=184$, formed by loss of two chlorine atoms from the molecular ion. These three isomers are generated by reductive dechlorination—loss of a chlorine atom and its replacement by a hydrogen atom. Formation of these isomers in aqueous media has been reported by Ferrer et al. [16] and Rule et al. [24].

Formation of photoproducts P6 and P8 (Fig. 3d) is interesting and of special concern. P6 was identified as 2,8-DCDD on the basis of the elution time and the mass spectrum, by comparison with an authentic standard of this compound. The base peak ions are $m/z=252$ and $m/z=254$, corresponding to the ions $[M]^+$ and $[M+2]^+$, respectively. The ion $m/z=189$ is formed by loss of a chlorine atom and an ethyl group. Other authors have already observed the formation of 2,8-DCDD as photoproduct of triclosan [21–23, 26]. On basis of their very similar mass spectra, P8 could be an isomer of P6 and, therefore, another DCDD. Formation of other DCDD isomers on photodegradation of triclosan has not previously been reported. Nevertheless, in a deeper search of the literature we found that Kanetoshi et al. [35] observed the formation of a dichlorohydroxydibenzofuran during UV irradiation studies of thin layers of

Fig. 3 (continued)

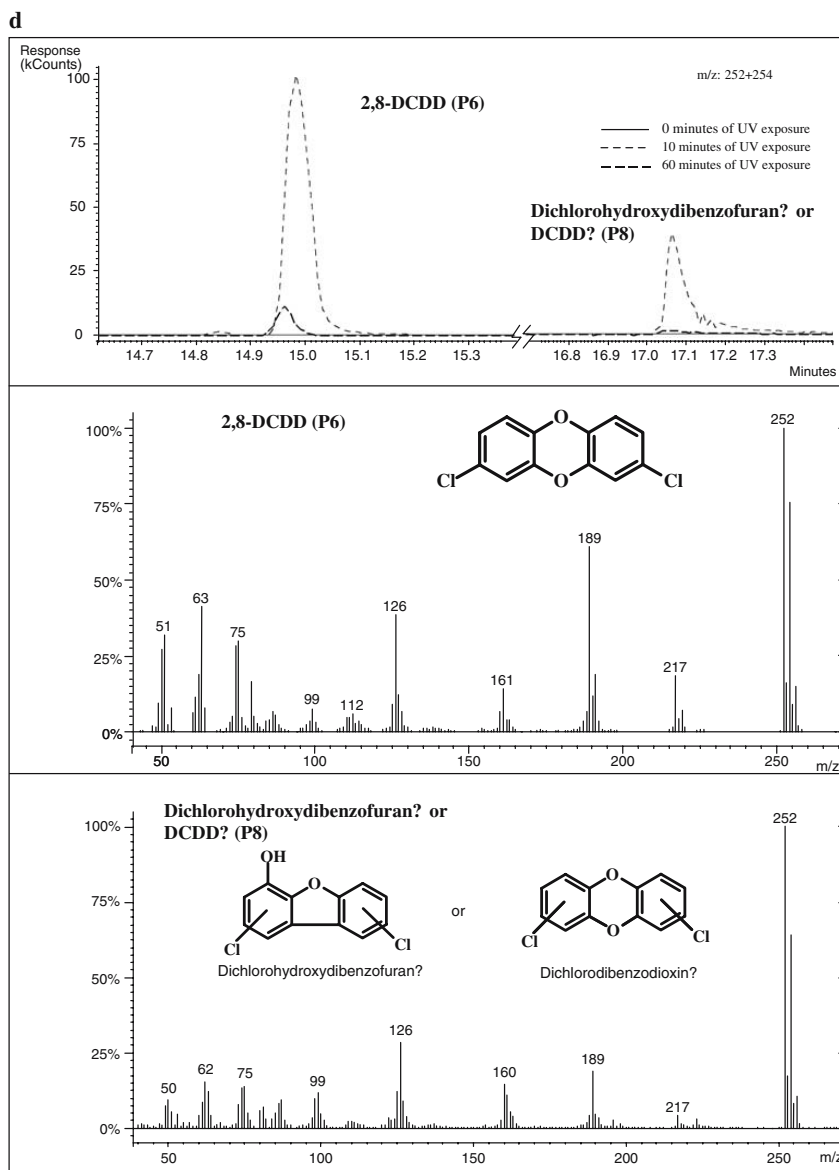


Irgasan DP300 (triclosan) and that Freeman and Srinivasa [37, 38] studied the photochemistry of polychlorinated phenoxyphenols and found polychlorinatedhydroxydibenzofurans as photoproducts of these compounds. In addition, similarities between the mass spectra of P8 and of a dichlorohydroxydibenzofuran reported in literature are evident [39]. This dichlorohydroxydibenzofuran could be formed by C-Cl bond-cleavage and photoinduced cyclization of triclosan. So, we cannot yet confirm the identity of

this compound (P8) but suspect it is a DCDD or, more probably, a dichlorohydroxydibenzofuran.

The proposed photodegradation pathways for triclosan, summarizing the routes discussed above, are shown in Fig. 4. In brief, these routes are based on reductive dechlorination to generate dichloro and monochlorohydroxydiphenyl ethers, reductive photoinduced cyclization to generate DCDD or dichlorohydroxydibenzofuran, and photoinduced hydrolysis to generate chlorophenols.

Fig. 3 (continued)



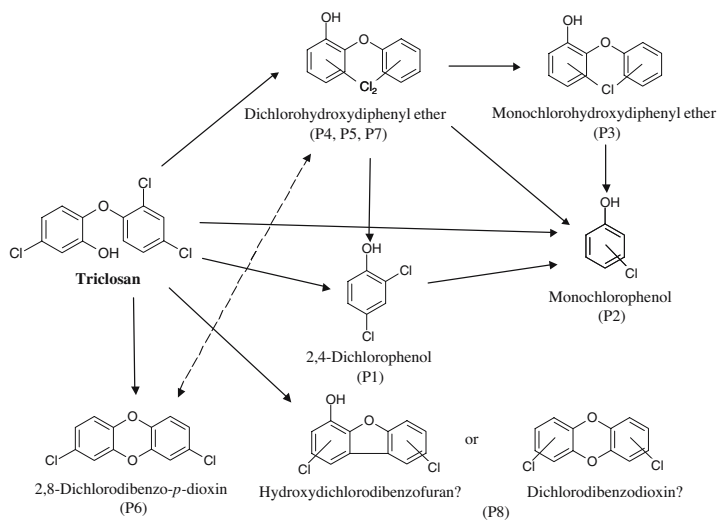
Photoformation–photodegradation kinetics of triclosan photoproducts

Photoproducts are susceptible to photodegradation when the fibre is exposed to UV radiation. Thus, photoformation and degradation of these intermediates can be studied by photo-SPME. Figure 5 shows the formation–decay curves obtained for the photoproducts.

Taking into consideration the chromatographic responses, P6, P7, and P8, seem to be the photoproducts generated in the largest amounts. In addition, the shapes of

these curves can facilitate better understanding of the photodegradation pathways of triclosan. The photoproducts with their maximum responses after short irradiation times could be generated directly from triclosan whereas those with maxima after longer irradiation times (20 min) could be mainly formed by photodegradation of primary photoproducts. This is so for P2 (MCP) and P3 (monochlorohydroxydiphenyl ether). P6, identified as 2,8-DCDD, seems to be a primary photoproduct of triclosan but the curve for this peak has a plateau from 5 to 20 min; this could indicate that this compound is also formed from

Fig. 4 Proposed photodegradation pathways of triclosan



other photoproducts, for example P7 (dichlorohydroxydiphenyl ether). All the photoproducts were photodegradable but some seemed to degrade more slowly.

Effect of pH

The pK_a of triclosan (7.8 ± 0.35) lies in the pH range commonly measured in surface fresh waters, which means that photochemical reactions of both the molecular and

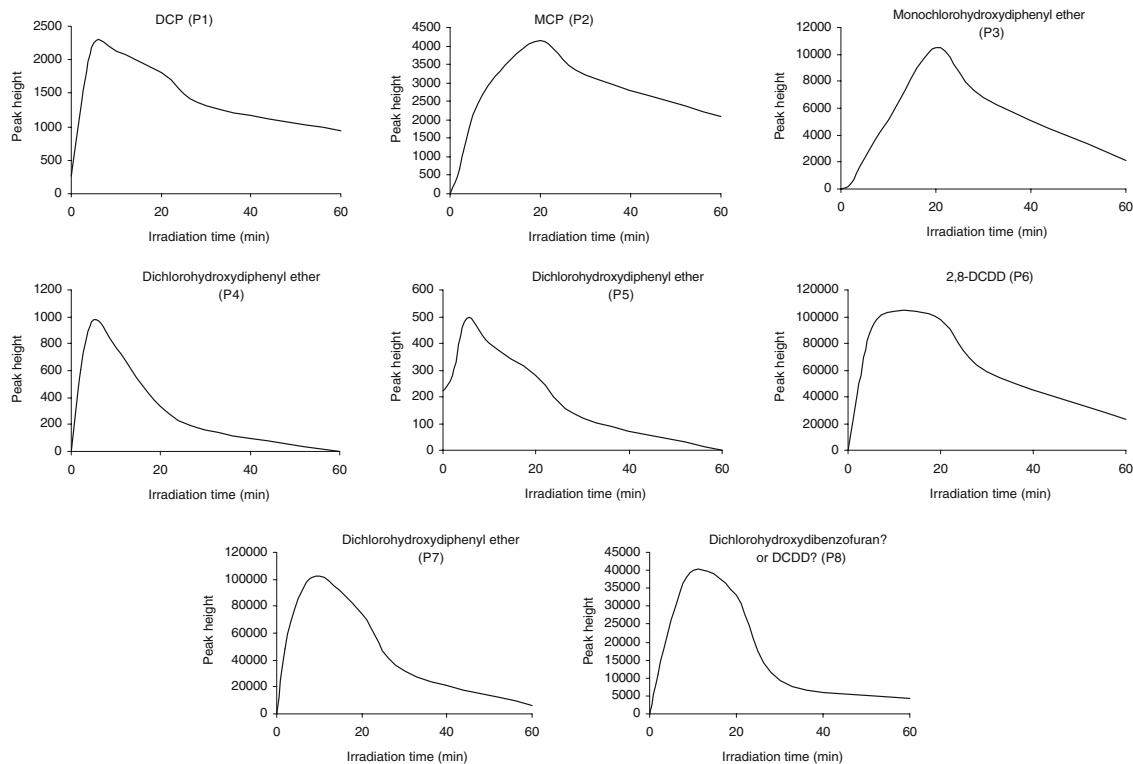


Fig. 5 Formation–degradation kinetic curves of triclosan photoproducts

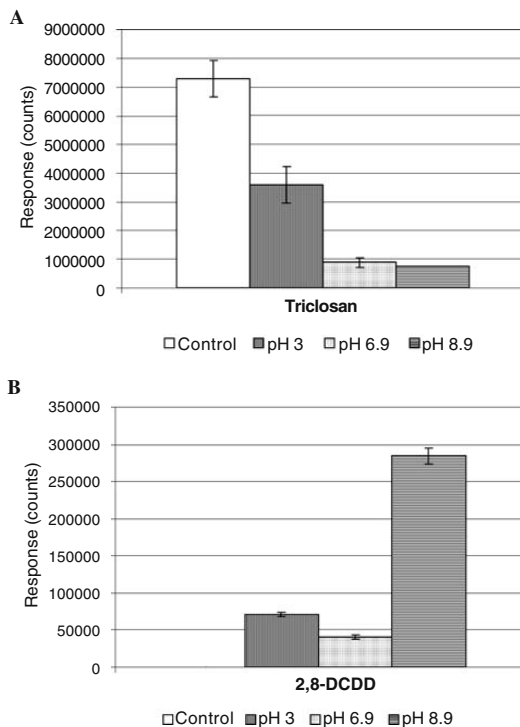


Fig. 6 Effect of pH on the aqueous photodegradation of triclosan (a) and formation of 2,8-DCDD (b)

anionic forms can occur and, consequently, must be investigated. Several authors have studied the effect of pH on the photodegradation of triclosan in water samples [22, 26–28] (see Introduction). Some concluded that photodegradation occurs only when $\text{pH} > \text{p}K_a$ [26, 27] whereas others affirm that photodegradation is slower when $\text{pH} < \text{p}K_a$ [22, 28]. There is also controversy about the formation of DCDD at different pH.

To reach conclusions about the effect of pH on the photodegradation of triclosan and its conversion into dioxin, a series of experiments was conducted. Ultra pure water (5 mL) at $\text{pH}=6.9$ was spiked with triclosan (200 ng mL^{-1}), exposed to UV radiation for 2 min, and then SPME GC–MS analysis was performed. The procedure was repeated with acidic ($\text{pH}=3.1$) and alkaline ($\text{pH}=8.9$) solutions. Control experiments (no irradiation) were also performed. The results are shown in Fig. 6. Photodegradation of triclosan always occurred although photodegradation at acidic pH seemed to be slower. These results are in good agreement with those obtained by Latch et al. [22] and Tixier et al. [28]. In addition, formation of 2,8-DCDD was confirmed in all experiments, even at a pH as low as 3, at which all the compound is in its molecular form. Our results thus reveal that although other authors have previously claimed the need for basic conditions for dioxin formation [22, 26], both photodegradation of triclosan and formation of DCDD occur irrespective of

pH and do not require basic medium. This has already been confirmed, because triclosan is photodegraded in the SPME fibre where it is present in the non-ionized form. These conclusions are of great relevance, because the formation of dioxin (highly toxic and bioaccumulative) can occur in environmental water by photodegradation of triclosan, a compound that is continuously released in very large amounts into the environment through urban wastewater discharges.

Acknowledgements This research was supported by projects BQU2003-02090 from CICYT (Spanish Commission for Research and Development, Ministerio de Ciencia y Tecnología) and PGIDT04PXIC23701PN from Xunta de Galicia. L. Sánchez-Prado would like to acknowledge the CICYT for her doctoral grant.

References

- European Commission, Health and Consumer Protection Directorate General. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/ssc/out269_en.pdf
- Singer H, Müller S, Tixier C, Pillonel L (2002) *Environ Sci Technol* 36:4998–5004
- McAvoy DC, Schatowitz B, Jacob M, Hauk A, Eckhoff WS (2002) *Environ Toxicol Chem* 21:1323–1329
- Hua W, Bennett ER, Letcher RJ (2005) *Environ Inter* 14: 1382–1390
- Agüera A, Fernández-Alba AR, Piedra L, Mezcúa M, Gómez MJ (2003) *Anal Chim Acta* 480:193–205
- Paxéus N (1996) *Water Res* 30:1115–1122
- Thomas PM, Foster GD (2005) *Environ Toxicol Chem* 24:25–30
- Canosa P, Rodríguez I, Rubí E, Cela R (2005) *J Chromatogr A* 1072:107–115
- Bester K (2003) *Water Res* 37:3891–3896
- Sabaliunas D, Webb SF, Hauk A, Jacob M, Eckhoff WS (2003) *Water Res* 37:3145–3154
- Kolpin DW, Skopec M, Meyer MT, Furlong ET, Zaugg SD (2004) *Sci Total Environ* 328:119–130
- Stackelberg PE, Furlong ET, Meyer MT, Zaugg SD, Henderson AK, Reissman DB (2004) *Sci Total Environ* 329:99–113
- Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, Buxton HT (2002) *Environ Sci Technol* 36:1202–1211
- Lopez-Avila V, Hites RA (1980) *Environ Sci Technol* 14:1382–1390
- Boehmer W, Ruedel H, Wenzel A, Schroeter-Kermani C (2004) *Organohal Comp* 66:1516–1521
- Ferrer I, Mezcúa M, Gómez MJ, Thurman EM, Agüera A, Hernando MD, Fernández-Alba AR (2004) *Rapid Commun Mass Spectrom* 18:443–450
- Morrall D, McAvoy D, Schatowitz B, Inauen J, Jacob M, Hauk A, Eckhoff W (2004) *Chemosphere* 54:653–660
- Nilsson CA, Andersson K, Rappe C, Westermark SO (1974) *J Chromatogr* 96:137–147
- Thompson A, Griffin P, Cartmell E (2005) *Water Environ Res* 77:63–67
- Bester K (2005) *Arch Environ Contam Toxicol* 49:9–17
- Kanetosshi A, Ogawa H, Katsura E, Kaneshima H (1988) *J Chromatogr* 454:145–155
- Latch DE, Packer JL, Arnold WA, McNeill K (2003) *J Photochem Photobiol A: Chem* 158:63–66
- Latch DE, Packer JL, Stender BL, VanOverbeke J, Arnold WA, McNeill K (2005) *Environ Toxicol Chem* 24:517–525
- Rule KL, Ebbett VR, Vikesland PJ (2005) *Environ Sci Technol* 39:3176–3185

25. Zhang H, Huang C-H (2003) *Environ Sci Technol* 37: 2421–2430
26. Mezcua M, Gómez MJ, Ferrer I, Aguera A, Hernando MD, Fernández-Alba AR (2004) *Anal Chim Acta* 524:241–247
27. Lindström A, Buerge IJ, Poiger T, Bergqvist P-A, Müller MD, Buser H-R (2002) *Environ Sci Technol* 36:2322–2329
28. Tixier C, Singer HP, Canonica S, Müller SR (2002) *Environ Sci Technol* 36:3482–3489
29. Lores M, Llompart M, Sánchez-Prado L, García-Jares C, Cela R (2005) *Anal Bioanal Chem* 381:1294–1298
30. Lores M, Llompart M, González-García R, González-Barreiro C, Cela R (2002) *J Chromatogr A* 963:37–47
31. Llompart M, Lores M, Lourido M, Sánchez-Prado L, Cela R (2003) *J Chromatogr A* 985:175–183
32. Sánchez-Prado L, Lourido M, Lores M, Llompart M, García-Jares C, Cela R (2004) *Rapid Commun Mass Spectrom* 18:1186–1192
33. Sánchez-Prado L, Llompart M, Lores M, García-Jares C, Cela R (2004) *J Chromatogr A* 1047:271–279
34. Lores M, Sánchez-Prado L, Llompart M, García-Jares C, Cela R (2005) *Int J Environ Anal Chem* 85:281–291
35. Kanetoshi A, Ogawa H, Katsura E, Kaneshima H (1987) *J Chromatogr* 389:139–153
36. U.S. EPA, Office of Water. Water Quality Standards Database. http://oaspub.epa.gov/wqsdatabase/wqsi_epa_criteria.rep_parameter
37. Freeman PK, Srinivasa R (1983) *J Agric Food Chem* 31:775–780
38. Freeman PK, Srinivasa R (1984) *J Agric Food Chem* 32:1313–1316
39. Kuroki H, Hattori R, Haraguchi K, Masuda Y (1987) *Chemosphere* 16:1641–1647

Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction

Lucia Sanchez-Prado ^a, Maria Llompart ^{a,*}, Marta Lores ^a, Carmen García-Jares ^a,
Josep M. Bayona ^b, Rafael Cela ^a

^a *Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química, Instituto de Investigación y Análisis Alimentario, Universidad de Santiago de Compostela, Avda. das Ciencias s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain*
^b *Environmental Chemistry Department, IQAB-CSIC, E-08034 Barcelona, Spain*

Received 25 January 2006; received in revised form 5 April 2006; accepted 6 April 2006
Available online 2 June 2006

Abstract

Photo solid-phase microextraction (photo-SPME) is applied for the first time to study the photochemical behavior of an emerging pollutant, triclosan, in real contaminated wastewater samples using a solar simulator. In this study, water samples are extracted by SPME and then, the fiber coating is irradiated for a selected time. This on-fiber procedure, so-called photo-SPME, followed by gas chromatography–mass spectrometry makes it possible to study photodegradation kinetics and the generation of byproducts. Several photoproducts were identified in the real samples including the 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin, dichlorophenols and a compound tentatively identified as other DCDD congener or a dichlorohydroxydibenzofuran. Accordingly, it was possible to postulate main photodegradation mechanisms. Photo-SPME demonstrated slower kinetics in wastewater than in spiked ultrapure water probably due to the presence of dissolved organic matter. This technique was extensively compared with conventional aqueous photodegradation showing high similarity. The influence of pH on the triclosan photolysis and on the triclosan-dioxin conversion was also investigated in wastewater. Photodegradation of triclosan and formation of 2,8-DCDD occurred independently of sample pH. This study represents an advance in the use of photo-SPME to understand the photochemical fate of environmental organic pollutants and demonstrates its clear advantages with real samples.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: SPME; Photo-SPME; GC–MS; Photodegradation; Triclosan; Wastewater; Dioxin; Chlorophenol

1. Introduction

The number of chemicals that nowadays can occur in the aquatic environment has increased considerably in the last decades. In this regard, a diverse group of bioactive chemicals receiving increased attention as potential environmental pollutants includes the pharmaceuticals and active ingredients in personal care products (PPCPs). These

compounds and their bioactive metabolites are continually introduced in the aquatic environment *via* a number of routes but primarily by both untreated and treated wastewater (Daughton and Ternes, 1999).

Triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy) phenol) is a widely employed antimicrobial, antibacterial and preservative agent used in many personal care products and consumer products. Due to these applications, triclosan has been identified in wastewaters (Paxéus, 1996; Agüera et al., 2003; Bester, 2003; Canosa et al., 2005; Hua et al., 2005; Thomas and Foster, 2005), superficial waters and streams (Kolpin et al., 2002; Sabaliunas et al., 2003; Kolpin

* Corresponding author. Tel.: +34 98 1563100x14225; fax: +34 98 1595012.

E-mail address: qblvrlgb@usc.es (M. Llompart).

et al., 2004; Stackelberg et al., 2004; Hua et al., 2005), and other environmental matrices (Lopez-Avila and Hites, 1980; Singer et al., 2002; Agüera et al., 2003; Boehmer et al., 2004). Initially, this compound presents low toxicity and it is partially removed during conventional wastewater treatments (Singer et al., 2002). Nevertheless, attention has been drawn to this compound due to its chemical structural similarity with highly toxic and persistent contaminants such as dioxins, and the possibility of its conversion to these hazardous compounds. Thus, the environmental fate of triclosan is a subject of special concern (Agüera et al., 2003; Latch et al., 2003; Mezcua et al., 2004; Latch et al., 2005; Rule et al., 2005).

Phototransformation processes seem to be one of the main elimination pathways of triclosan in the aquatic environment (Singer et al., 2002; Latch et al., 2005). Several authors have studied the photochemical behavior of triclosan. Kanetoshi et al. (1987, 1988) studied the photodegradation of triclosan in heterogeneous phase (1987) and in thin layer (1988), confirming its photochemical degradation and the photoformation of dichlorodibenzodioxin and trace amounts of trichlorodibenzodioxin. Ferrer et al. (2003) found that the replacement of a chlorine atom by an hydroxyl group was the preferred degradation pathway. The chlorine atom substitution by hydrogen and the cleavage of the C–O bond have also been observed by the same authors, but they did not observe the formation of DCDD in this study. Nevertheless, the formation of 2,8-DCDD as photoproduct of triclosan in water samples had been already demonstrated by Latch et al. (2003, 2005) and Mezcua et al. (2004) but only under basic-neutral pH conditions. Latch et al. (2003, 2005) investigated the role of pH and irradiation wavelength on this reaction and they observed triclosan ring closure to 2,8-DCDD in aqueous solutions buffered at pH 8 or higher, suggesting that the phenolate form of triclosan is photoreactive, whereas triclosan and its methyl ether are quite stable. Other studies have also concluded that the main photodegradation route is the direct phototransformation of the anionic phenolate form (Lindström et al., 2002; Tixier et al., 2002), although dioxin formation was not confirmed.

In summary, discrepancies on the 2,8-DCDD formation still persist, especially regarding to the pH conditions. Another subject of concern is the formation of 2,4-dichlorophenol, which is considered a USEPA priority pollutant (Latch et al., 2005).

Photo solid-phase microextraction (photo-SPME) (Lores et al., 2002; Llompert et al., 2003; Sánchez-Prado et al., 2004a,b, 2005) is a recent and very suitable analytical tool for carrying out photochemical studies of environmental organic pollutants. Recently, the authors have confirmed that direct triclosan conversion to 2,8-DCDD occurs on the polydimethylsiloxane coating of the SPME fiber (Lores et al., 2002). Nevertheless, all previous photo-SPME studies of environmental pollutants were limited to UV light and ultrapure water solutions. Therefore, the feasibility of photo-SPME in the study of the

photochemical behavior of organic compounds in real contaminated wastewater samples had not yet been demonstrated. It must be pointed out that the complexity of the matrix may affect the photoformation of some byproducts as well as their degradation–formation kinetics. Besides, from an environmental point of view, results obtained with a fixed wavelength lamp from model experiments should be confirmed using sunlight.

Thus, the present study introduces some important novelties. Photo-SPME is applied for the first time to the photodegradation study of real contaminated water samples. In addition, this technique is applied for the first time with a solar simulator photoreactor. Moreover, the samples studied here were non-spiked wastewaters with triclosan concentrations in the low ng/ml level. To our knowledge, there are some studies about photodegradation of triclosan in wastewater but they involve spiked samples and the concentrations studied were much higher than the ones usually found in real systems. In this paper, we report the results of the photochemical behavior of triclosan in wastewater using both UV and simulated sunlight. Triclosan degradation, although fast, is slower in wastewater than in ultrapure water leading to the formation of various photoproducts that were tentatively identified, including the 2,8-dichlorodibenzodioxin and several chlorophenols. Aqueous photodegradation experiments using SPME as extraction technique were also performed and compared to those obtained in photo-SPME experiments in terms of kinetics and degradation mechanisms. Furthermore, the influence of the pH was also studied, confirming dioxin formation in real samples in all cases, even at acidic pH.

2. Experimental section

Triclosan was obtained from Aldrich Chemical Company Inc. (Seelze, Germany). All reagents, analytical grade, were provided by Merck (Mollet del Vallés, Barcelona, Spain). The real wastewater samples included in this study were obtained from a sewage treatment plant located in Galicia (northwest Spain) and it corresponds to a population of approximately 100000 inhabitants. Samples were percolated through glass fiber filters and then stored at 4 °C until being analyzed. The concentration of triclosan in these real samples was in the low ng/ml level.

Aliquots of the samples (5-ml) were placed in 10-ml glass vials and a 100 µm polydimethylsiloxane (PDMS) SPME fiber (Supelco, Bellefonte, PA) was exposed to the solution carrying out direct SPME at room temperature during 30 min with magnetic stirring. The UV-photodegradation studies were carried out in a laboratory-made photoreactor equipped with a Hg lamp (254 nm). The sunlight experiments were conducted in a Suntest CPS photosimulator (Atlas Material Testing Solutions, Chicago, IL) equipped with an air-cooled Xenon lamp (NXe 1500B, Atlas) as the radiation source. The lamp was set to medium intensity (550 W/m²). The internal temperature of the photosimulator was maintained at 35 °C. In the control

experiment (0 min irradiation), the fiber, after extraction, was directly inserted in the injection port of the gas chromatograph and GC–MS analysis was performed. In the photodegradation experiments, the fiber, after extraction, was exposed to radiation in the laboratory-made photoreactor or in the solar simulator for the required time (0–60 min) and then GC–MS analysis was performed. For aqueous photodegradation experiments, 5-ml of the samples were placed in synthetic quartz precision cells and submitted to radiation. After the required irradiation time, the irradiated sample was placed in a 10-ml headspace vial and subjected to the SPME procedure. In some of the experiments, the samples were acidified or basified with aqueous sulfuric acid and sodium hydroxide, respectively. Analyses were carried out in two different GC–MS instruments: A Trace GC–MS 2000 (Thermo Finnigan, Austin, TX), equipped with a Merlin Microseal Septum System injector was used in the sunlight irradiation experiments. This equipment was operated by Xcalibur v 2.1 software. A Varian 3400 CX GC (Varian Chromatography Systems, Walnut Creek, CA), equipped with a 1077 split/splitless injector and an ion trap mass spectrometer Varian Saturn 3 (Varian Chromatography Systems) was used in the UV irradiation experiments.

The GC column was a ZB-5MS (30 m × 0.25 mm ID coated with a 0.25 μm film thickness) 5% polysilarylene and 95% polydimethylsiloxane for the Trace GC, and a HP-5MS, 30 m × 0.25 mm ID, 0.25 μm film thickness for the Varian GC. The GC oven temperature program was similar for both equipments: 60 °C, hold 2 min, rate 15 °C/min to 210 °C, rate 10 °C/min to a final temperature of 280 °C, hold for 2 min. Helium was employed as carrier gas at a constant pressure of 8 psi. The injector was programmed to return to the split mode after 2 minutes from the beginning of a run. Injector temperature was held constant at 280 °C. The GC–MS interface and the ion trap were set at 290 and 280 °C, respectively. The ion trap mass spectrometer was operated in the electron ionization mode at 70 eV. The mass range scanned in the full scan acquisition mode was from m/z 40 to 400.

Estimated LODs of triclosan in wastewater samples (extracted by SPME) were 0.008 ng/ml and 0.033 ng/ml when Trace GC–MS and Varian GC–MS were used, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Photodegradation of triclosan in urban wastewater samples

UV and sunlight photo-SPME experiments with real samples were performed in a lab-made photoreactor equipped with a Hg lamp (254 nm) and in a solar simulator equipped with a Xe lamp, respectively. In all experiments, SPME was performed and then, the fiber was directly irradiated for a selected time; finally, GC–MS analysis was carried out. In both cases, triclosan was photodegraded. This

is clearly illustrated in Fig. 1 which shows the ion chromatograms (m/z : 288 + 290) obtained for various times of UV (a) and sunlight (b) irradiation. Triclosan response decreases with the increase of the irradiation time and, after 30 min of irradiation, triclosan response is lower than 7% of the initial response in both cases.

Aqueous photodegradation experiments were also performed by direct irradiation of the wastewater followed by SPME and GC–MS analysis. Again, triclosan photodegradation occurred with the two light sources. Fig. 2 shows the four kinetic photodegradation curves. As can be seen, triclosan decay is very similar with both photoreactors employed. A very interesting point is also the parallelism between photo-SPME and aqueous photodegradation in both studies. In all cases, decays follow first-order kinetics (see Fig. 2) and kinetic parameters are in the same order of magnitude. Calculated kinetic constants and half-life times are presented in Table 1.

3.2. Photogeneration of byproducts

Triclosan has shown to be easily degraded with UV light and sunlight. Nevertheless, a subject of special concern is the possible generation of triclosan byproducts of higher toxicity. Several authors have demonstrated the generation of 2,8-DCDD in the photodegradation of triclosan (see Section 1). Nevertheless, most of these studies have been performed in pure water and all of them using spiked samples, instead of real contaminated samples, with triclosan concentrations much higher than the ones that occur in real waters. In the present study, special efforts have been made in order to identify possible triclosan photoproducts in real samples.

In photo-SPME experiments the generation of four photoproducts was clearly appreciated and they were tentatively identified on the basis of their mass spectra and information found in the literature, and with the aid of the NIST Mass Spectral Library. The ion chromatograms of Fig. 3 show the generation of these by-products. The mass spectra are also included in the figure. Two of these photoproducts showed identical mass spectra and they were tentatively identified as positional isomers of dichlorohydroxydiphenyl ether, with molecular formula $C_{12}H_8Cl_2O_2$. Their mass spectra are mainly characterized by the ions at $m/z = 254$ and $m/z = 256$, corresponding to the ions $[M]^+$ and $[M + 2]^+$, respectively. These isomers are generated by reductive dechlorination reaction, based on the loss of a chlorine atom and its replacement by a hydrogen atom. The formation of these isomers has already been reported by Ferrer et al. (2003) and Rule et al. (2005) in aqueous media. The formation of the other two photoproducts is interesting and of special concern. One of them was positively identified as 2,8-DCDD on the basis of the mass spectrum and the comparison with an authentic standard. The base peak ions are $m/z = 252$ and $m/z = 254$, corresponding to the molecular ions $[M]^+$ and $[M + 2]^+$, respectively. Several authors have already

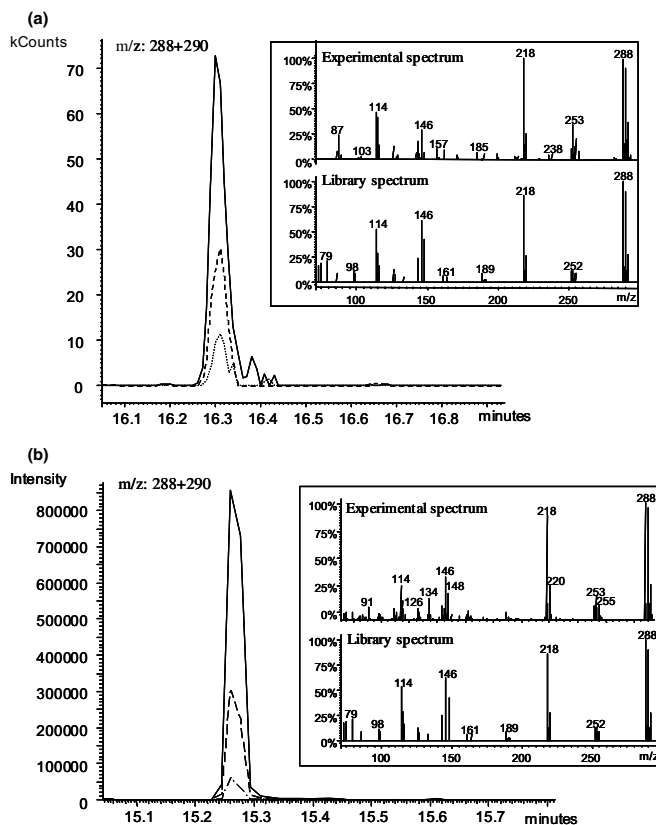


Fig. 1. Ion chromatograms showing the “on-fiber” photodegradation of triclosan. (—) 0 min, (— — —) 10 min, (— — — —) 20 min, (— · — ·) 30 min, and (· · ·) 60 min of UV irradiation (a) and sunlight irradiation (b), respectively.

reported the formation of 2,8-DCDD as photoproduct of triclosan (Kanetoshi et al., 1987; Tixier et al., 2002; Latch et al., 2003, 2005; Mezcuca et al., 2004). On the basis of their very similar mass spectra, the fourth photoproduct could be a substituted DCDD. To date, the formation of more than one DCDD isomer in the photodegradation of triclosan has not been reported. Nevertheless, in a deeper revision of literature, we have found that Kanetoshi et al. (1987) had reported the formation of a dichlorohydroxydibenzofuran when they carried out UV irradiation studies of thin layers of Irgasan DP300 (triclosan). Moreover, Freeman and Srinivasa (1983a,b) studied the photochemistry of polychlorinated phenoxyphenols and they identified polychlorinated hydroxydibenzofurans as photoproducts of these compounds. In addition, the similarities between the mass spectra of the fourth photoproduct and the spectra of some dichlorohydroxydibenzofuran reported in literature are evident (Kuroki et al., 1987). The dichlorohydroxydibenzofuran could be formed by a C–Cl bond cleavage and photoinduced cyclization of triclosan.

So, at this point we cannot confirm the identity of this photoproduct but we suspect that it is a DCDD or, more probably, a dichlorohydroxydibenzofuran.

Other two additional compounds were initially detected in the non-irradiated sample (see Fig. 4). Nevertheless, the increase of their chromatographic response after irradiation also seems to indicate their formation from triclosan. These compounds were tentatively identified as monochlorophenol (MCP) and dichlorophenol (DCP). Latch et al. (2005) have already reported the formation of a DCP isomer in the photodegradation of triclosan, and they identified it as 2,4-DCP (based on the retention time of an authentic standard). The formation of this product is of concern, because it is considered a priority pollutant. To confirm the suspected generation of MCP and DCP from triclosan, it was necessary to perform experiments using water samples without detectable concentrations of these compounds. In this way, photo-SPME experiments with triclosan-spiked ultrapure water were carried out, and the generation of the same six photoproducts, including

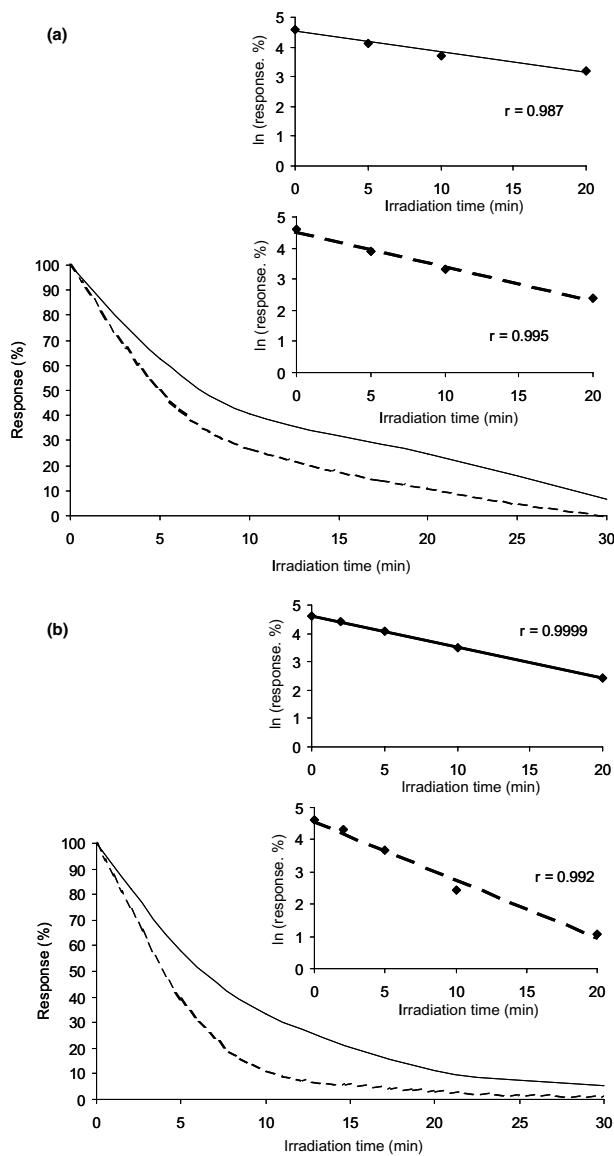


Fig. 2. Photodegradation kinetics of triclosan in wastewater after sunlight irradiation (a) and UV irradiation (b) in photo-SPME experiments (filled line) and aqueous photodegradation experiments (broken line).

MCP and DCP, was clearly observed. In addition, two other photoproducts were detected and tentatively identified as a monochlorohydroxydiphenyl ether and an additional dichlorohydroxydiphenyl ether. Fig. 5 summarizes the postulated photodegradation mechanisms.

The photolytic decay of triclosan in MilliQ water also exhibited a first order kinetic behavior characterized by a

Table 1
Kinetic constants and half-life times for the photodegradation of triclosan in real non-spiked wastewater

		$\ln k$	$t_{1/2}$ (min)
Sunlight	Photo-SPME	-2.2	6.3
	Aqueous photodegradation	-1.7	3.9
UV light	Photo-SPME	-2.5	8.0
	Aqueous photodegradation	-1.9	4.8

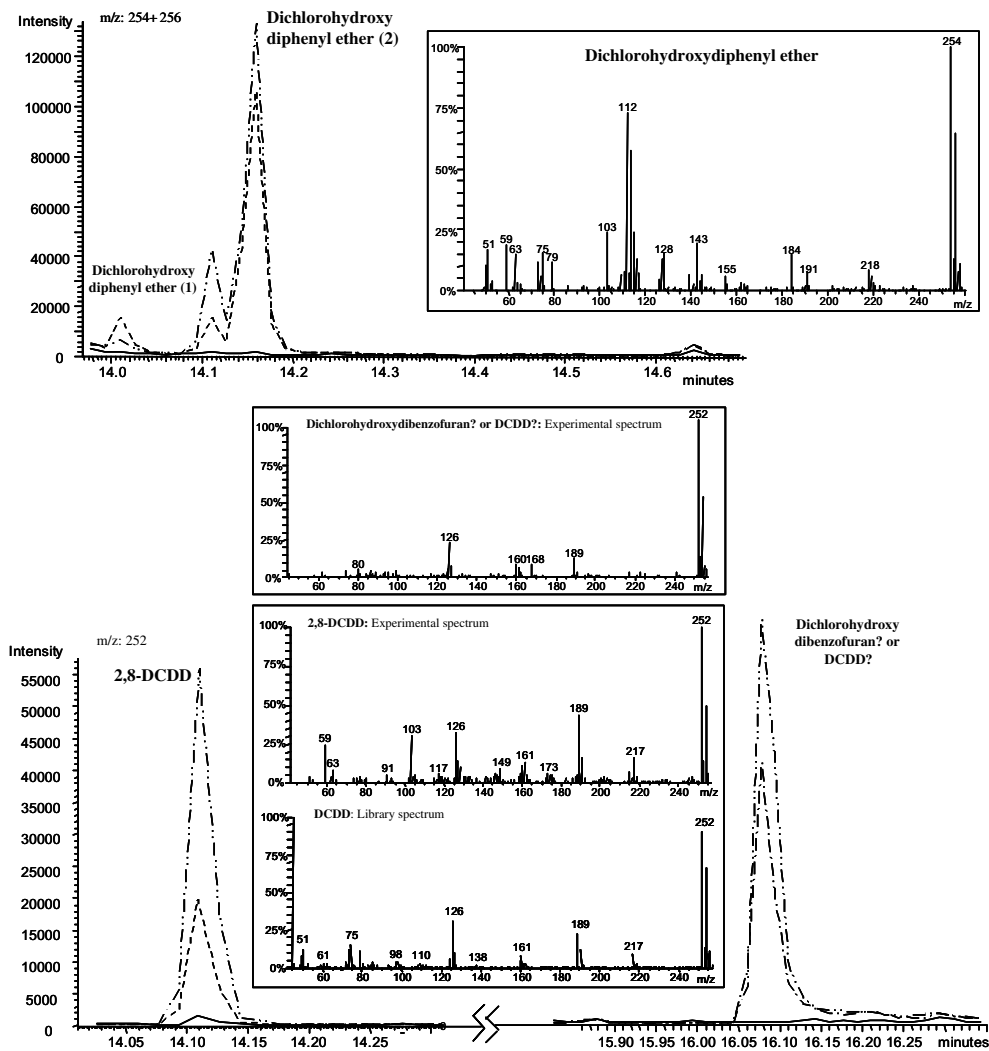


Fig. 3. Ion chromatograms showing the “on-fiber” photoformation and decay of four photoproducts (sunlight irradiation) in wastewater. (—) 0 min, (---) 5 min, (—) 20 min, and (---) 30 min of irradiation, respectively.

kinetic constant value ($\ln k$) of -1.3 and a half-life time of 2.7 min. Therefore, the photodegradation decay of triclosan when photo-SPME of spiked MilliQ water is carried out is faster than the one obtained for wastewater ($\ln k = -2.2$ and $t_{1/2} = 6.3$ min). Similar behavior had already been observed by Tixier et al. (2002) who studied the influence of the dissolved organic matter in the photodegradation kinetic of triclosan. They concluded that dissolved organic matter (DOM) affects the photochemical transformation kinetics of triclosan by acting as a light absorber.

As it has been already mentioned, aqueous photodegradation experiments were also performed. Regarding photoproduct identification only five of the eight photoproducts found in MilliQ water and only two of the five found in wastewater were now identified. This fact reveals the advantages of employing photo-SPME method to study the photodegradation behavior of organic pollutants; the photoproducts are generated in situ in the fiber and, therefore, they are easily detected without any additional extraction or concentration step and minimizing possible losses.

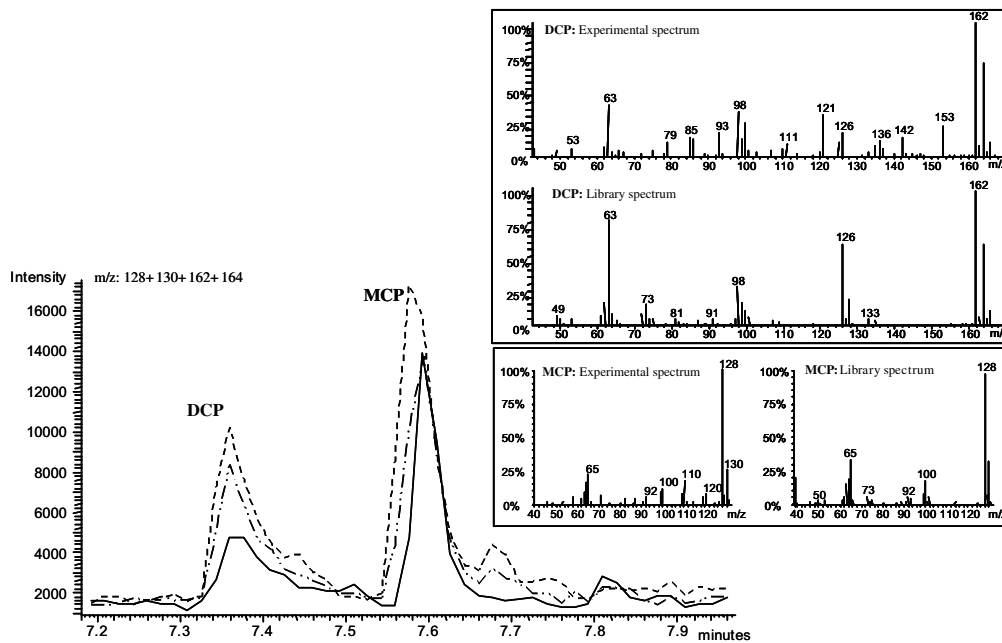


Fig. 4. Ion chromatograms showing the possible “on-fiber” generation of two additional compounds (sunlight irradiation) in wastewater. (—) 0 min, (---) 5 min, and (-.-) 20 min of irradiation, respectively.

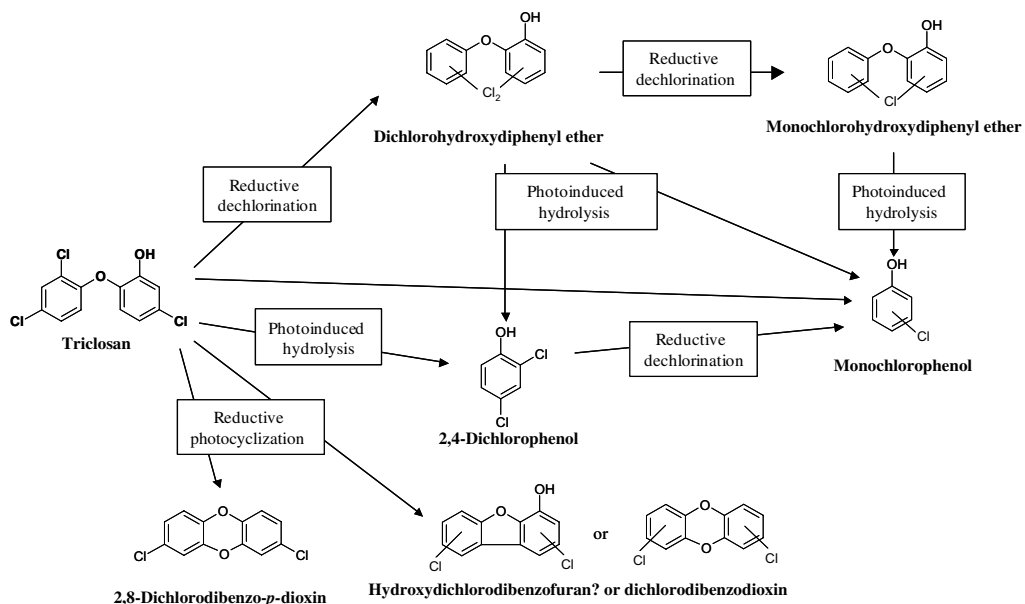


Fig. 5. Postulated photochemical degradation mechanisms of triclosan.

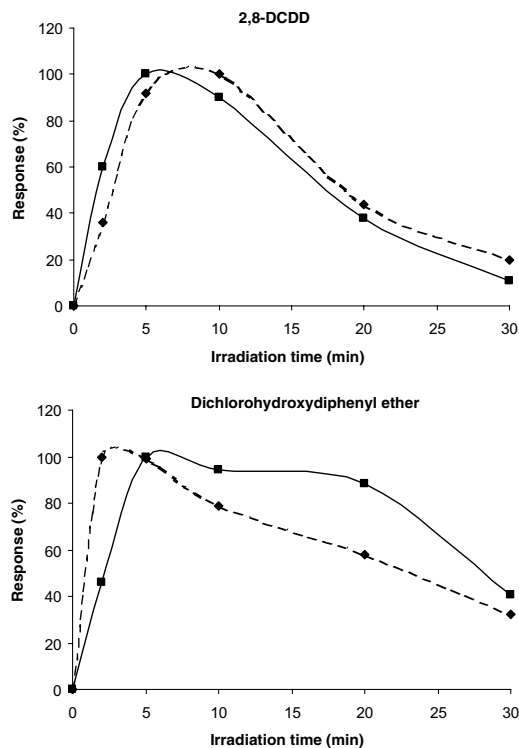


Fig. 6. Formation–degradation kinetics of two photoproducts detected in the photo-SPME (filled line) and aqueous photodegradation (broken line) of triclosan in wastewater.

The photoformation–photodegradation kinetics of photoproducts can be also followed by photo-SPME. As an example, Fig. 6 shows the kinetics of the two photoproducts (2,8-DCDD and a dichlorohydroxydiphenyl ether isomer) detected in both photo-SPME and aqueous photodegradation of real wastewater. As can be seen, the formation–decay profiles are quite similar in both cases, demonstrating again the parallelism between photo-SPME and aqueous photodegradation.

3.3. pH influence

Various authors have studied the pH influence in the photodegradation of triclosan in water samples (Lindström et al., 2002; Tixier et al., 2002; Latch et al., 2003; Mezcua et al., 2004) (see Section 1). Some of them concluded that triclosan photodegradation only take place when $\text{pH} > \text{pK}_a$ (Lindström et al., 2002; Mezcua et al., 2004) while other authors affirm that the photodegradation is slower when $\text{pH} < \text{pK}_a$ (Tixier et al., 2002; Latch et al., 2003). As it has been mentioned, controversy exists about the formation of the DCDD also at different pH.

The wastewater samples in this study had a pH about 7 and the spiked MilliQ water samples had also neutral pH. Under these conditions most of triclosan is under its molecular form. On the other hand, the triclosan absorbed in the PDMS coating must be also under its molecular form. In spite of this, triclosan degradation and 2,8-DCDD formation took place in both media (fiber coating and water), for both types of water and with both sources of irradiation (sunlight and UV).

To reach conclusions about the influence of the pH in triclosan photodegradation and dioxin generation in real wastewater samples a series of experiments was carried out irradiating 5 ml water aliquots ($\text{pH} = 7.1$) for 10 min and then performing SPME GC–MS analysis. This procedure was repeated with an acidified fraction ($\text{pH} = 3$) of the same sample and with a basified fraction ($\text{pH} = 8.5$). Control experiments (no irradiation) were also performed. Results are shown in Fig. 7. In all cases, triclosan photodegradation took place although the amount of triclosan degraded after 10 min seems to be pH dependent. The photodegradation in basic pH solutions is faster than in acidic pH solutions. These results confirm that the anionic form of triclosan is more photoreactive than the phenolic form, and they are in good agreement with the ones obtained by Tixier et al. (2002) and Latch et al. (2003). In any case, triclosan degradation takes place in a considerable extent in the pH range studied. In addition, 2,8-DCDD formation is confirmed in all experiments, even at a pH as low as 3, where all the compound is under its molecular form.

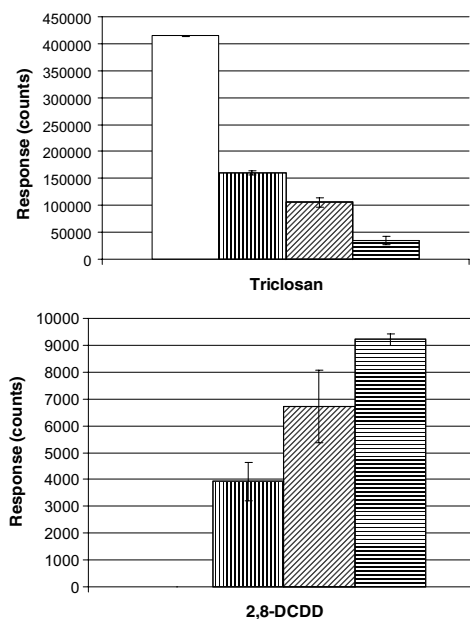


Fig. 7. Influence of the pH in triclosan photodegradation and dioxin generation in wastewater. □ control, ▨ pH 3, ▩ pH 7.1, ▧ pH 8.5.

4. Conclusions

This study represents a new advance in the use of photo-SPME to study the photochemical behavior of organic compounds: for the first time a solar simulator is used and the approach is applied to real contaminated samples.

Regarding the photodegradation behavior of triclosan, this compound is easily degraded by sunlight and UV light, both in the fiber coating and in aqueous media. Six photoproducts were detected in the photo-SPME of real wastewater and two of them, MCP and DCP, were already initially detected in the sample. The other photoproducts were tentatively identified as dichlorohydroxydiphenyl ether, 2,8-DCDD, and a possible DCDD isomer or dichlorohydroxydibenzofuran. Therefore, the photodegradation of triclosan is a subject of special concern due to the generation of highly toxic photoproducts. Furthermore, photodegradation of triclosan and formation of 2,8-DCDD occur independently of sample pH.

Based on our findings, we conclude that photo-SPME is the technique of choice in environmental studies of emerging contaminants at real concentration levels because of its efficiency, ease of handling, and excellent parallelism with the aqueous and real wastewater photolytic behavior of contaminants.

Acknowledgements

This research was supported by the projects BQU2003-02090 and CTQ2005-00425/BQU from CICYT (Spanish Commission for Research and Development), and PGIDT04PXIC23701PN from Xunta de Galicia. L. Sánchez-Prado would like to acknowledge the CICYT for her doctoral grant.

References

- Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., Piedra, L., Mezcúa, M., Gómez, M.J., 2003. Evaluation of triclosan and bisphenol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid-phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 480, 193–205.
- Bester, K., 2003. Triclosan in a sewage treatment process-balances and monitoring data. *Water Res.* 37, 3891–3896.
- Boehmer, W., Ruedel, H., Wenzel, A., Schroeter-Kermani, C., 2004. Retrospective monitoring of triclosan and methyl-triclosan in fish: results from the German environmental specimen bank. *Organohalogen Comp.* 66, 1516–1521.
- Canosa, P., Rodríguez, I., Rubí, E., Cela, R., 2005. Optimization of solid-phase microextraction conditions for the determination of triclosan and possible related compounds in water samples. *J. Chromatogr. A* 1072, 107–115.
- Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107, 907–938.
- Ferrer, I., Mezcúa, M., Gómez, M.J., Thurman, E.M., Agüera, A., Hernando, M.D., Fernández-Alba, A.R., 2003. Liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometric analyses for the elucidation of the photodegradation products of triclosan in wastewater samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18, 443–450.
- Freeman, P.K., Srinivasa, R., 1983a. Photochemistry of polychlorinated phenoxyphenols: photochemistry of 3,4,5,6-tetrachloro-2-(pentachlorophenoxy)phenol. *J. Agric. Food Chem.* 31, 775–780.
- Freeman, P.K., Srinivasa, R., 1983b. Photochemistry of polychlorinated phenoxyphenols. 3. Solvent effects on the photochemical transformations of 3,4,5,6-tetrachloro-2-(pentachlorophenoxy)phenol. *J. Agric. Food Chem.* 32, 1313–1316.
- Hua, W., Bennett, E.R., Letcher, R.J., 2005. Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry. *Environ. Int.* 31, 621–630.
- Kanetoshi, A., Ogawa, H., Katsura, E., Kaneshima, H., 1987. Chlorination of Irgasan DP300 and formation of dioxins from its chlorinated derivatives. *J. Chromatogr. A* 389, 139–153.
- Kanetoshi, A., Ogawa, H., Katsura, E., Kaneshima, H., 1988. Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin from 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether (Irgasan® DP300) and its chlorinated derivatives by exposure to sunlight. *J. Chromatogr. A* 454, 145–155.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202–1211.
- Kolpin, D.W., Skopec, M., Meyer, M.T., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., 2004. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Sci. Total Environ.* 328, 119–130.
- Kuroki, H., Hattori, R., Haraguchi, K., Masuda, Y., 1987. Synthesis and mass spectral properties of polychlorinated dibenzofuran (PCDF) metabolites. *Chemosphere* 16, 1641–1647.
- Latch, D.E., Packer, J.L., Arnold, W.A., McNeill, K., 2003. Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin in aqueous solutions. *J. Photochem. Photobiol. A* 158, 63–66.
- Latch, D.E., Packer, J.L., Stender, B.L., VanOverbeke, J., Arnold, W.A., McNeill, K., 2005. Aqueous photochemistry of triclosan: formation of 2,4-dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin, and oligomerization products. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 517–525.
- Lindström, A., Buerge, I.J., Poiger, T., Bergqvist, P.-A., Müller, M.D., Buser, H.-R., 2002. Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2322–2329.
- Llompарт, M., Lores, M., Lourido, M., Sánchez-Prado, L., Cela, R., 2003. On-fiber photodegradation after solid-phase microextraction of *p,p'*-DDT and two of its major photoproducts, *p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD. *J. Chromatogr. A* 985, 175–183.
- Lopez-Avila, V., Hites, R.A., 1980. Organic compounds in an industrial wastewater. Their transport into sediments. *Environ. Sci. Technol.* 14, 1382–1390.
- Lores, M., Llompарт, M., González-García, R., González-Barreiro, C., Cela, R., 2002. On-fibre photodegradation studies of polychlorinated biphenyls using SPME-GC-MS-MS: A new approach. *Chemosphere* 47, 607–615.
- Mezcua, M., Gómez, M.J., Ferrer, I., Agüera, A., Hernando, M.D., Fernández-Alba, A.R., 2004. Evidence of 2,7,2,8-dibenzodichloro-*p*-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples. *Anal. Chim. Acta* 524, 241–247.
- Paxéus, N., 1996. Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden. *Water Res.* 30, 1115–1122.
- Rule, K.L., Ebbett, V.R., Vikesland, P.J., 2005. Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3176–3185.
- Sabalinas, D., Webb, S.F., Hauk, A., Jacob, M., Eckhoff, W.S., 2003. Environmental fate of triclosan in the river Aire basin, UK. *Water Res.* 37, 3145–3154.
- Sánchez-Prado, L., Lourido, M., Lores, M., Llompарт, M., García-Jares, C., Cela, R., 2004a. Study of the photoinduced degradation of polycyclic musk compounds by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18, 1186–1192.

- Sánchez-Prado, L., Llompart, M., Lores, M., García-Jares, C., Cela, R., 2004b. Application of solid-phase microextraction to the study of the photochemical behaviour of five priority pesticides: “on-fiber” and aqueous photodegradation. *J. Chromatogr. A* 1047, 271–279.
- Sánchez-Prado, L., González-Barreiro, C., Lores, M., Llompart, M., García-Jares, C., Cela, R., 2005. Photochemical studies of a polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) technical mixture by solid-phase microextraction (SPME). *J. Chromatogr. A* 1071, 85–92.
- Singer, H., Müller, S., Tixier, C., Pillonel, L., 2002. Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4998–5004.
- Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B., 2004. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Sci. Total Environ.* 329, 99–113.
- Thomas, P.M., Foster, G.D., 2005. Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through the wastewater treatment process. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 25–30.
- Tixier, C., Singer, H.P., Canonica, S., Müller, S.R., 2002. Phototransformation of triclosan in surface waters: a relevant elimination process for this widely used biocida-laboratory studies, field measurements, and modeling. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3482–3489.

Solid-phase microextraction as a powerful tool in photochemical studies

MARTA LORES*, LUCÍA SÁNCHEZ-PRADO, MARÍA LLOMPART,
CARMEN GARCÍA-JARES and RAFAEL CELA

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química,
Instituto de Investigación y Análisis Alimentario (IAA), Universidad de Santiago de
Compostela, Avda. das Ciencias S/N, Campus Sur. E-15782, Santiago de Compostela, Spain

(Received 7 June 2004; in final form 27 July 2004)

The advantages of using solid-phase microextraction (SPME) fibres as a support for photochemical studies (photo-SPME) are discussed in this paper. This technique has been applied to a variety of environmental pollutants, permitting the simultaneous analysis of primary compounds and photoproducts. The photodegradation pathways, identity and photochemical behaviour of photoproducts and several kinetic parameters have been determined for emergent (polycyclic and nitro musks) or well-established environmental substances of concern (PCBs, PBDEs, PAHs and pesticides). Aqueous photodegradation studies followed by SPME have also been performed and compared with photo-SPME.

Keywords: Photodegradation; Photo-SPME; UV irradiation; SPME; Environmental pollutants

1. Introduction

Photochemical reactions induced by UV or visible light take place in the atmosphere, water, soil and living organisms, playing a major role in the environment. These reactions contribute to the synthesis and degradation of many organic substances, participating in the chemical equilibrium of our planet [1]. The degradation pathways of environmental pollutants imply biotic and abiotic transformations, photodegradation being one of the most important routes. Thus, ultraviolet irradiation, or its combination with oxidizing agents, is a valid approach for the elimination of different pollutants dissolved in water [2]. However, the application of these tools depends on the photodegradation nature of the target compounds, and their photoproducts are more resistant and even more toxic than the parent compounds. The identification of photoproducts and the characterization of their toxicity, for common and emergent pollutants, may contribute to a better understanding of their behaviour in the environment.

*Corresponding author. Fax: +34-981595012. Email: qnmllores@usc.es

Solid-phase microextraction (SPME) is a suitable technique that has been successfully applied to the extraction and concentration of most environmental pollutants in different matrices [3]. This 'green' technique is simple, fast and inexpensive; requires minimum sample handling and low solvent consumption; and consequently generates a low waste output, but still provides very low detection limits and a high sensitivity and selectivity.

In classical photodegradation studies, the whole sample is irradiated before the extraction of photoproducts and liquid-liquid extraction is usually performed. This limits their efficacy, because the sensitivity is insufficient to extract low concentrations of photoproducts, thus necessitating a powerful preconcentration step. Moreover, this technique is slow, requires a high solvent consumption and, consequently, a high waste output, and is a multistep approach, increasing the possibility of losing photoproducts as the number of extractions increases. Solid-phase extraction (SPE) [4–10] is sometimes used in photochemical studies to overcome some of the aforementioned disadvantages, and SPME can be used also for extraction purposes [11–15] as will be shown below.

In this article, a different application of this extraction technique is proposed, using it as a support for photochemical studies (photo-SPME) of a variety of environmental pollutants [11–13,16–18]. In photo-SPME, first the target analytes are extracted, and then the photolysis takes place directly on the fibre, so the whole system (primary compounds and photoproducts) can be analysed simultaneously. All photoproducts will be generated directly in the SPME coating, thus obviating further extraction steps and facilitating their identification, because of the high concentration factors. Gas chromatography (GC) coupled with ion trap mass spectrometry (MS) or tandem mass spectrometry (MS/MS) has been used to monitor the degradation kinetics and to tentatively identify the photoproducts generated *in situ*. The goals of this article are to show the potential of photo-SPME in photochemical studies, to summarize the 'state of the art' and to present the new trends and advances in this technique. The photochemical behaviour in SPME fibres, both in mixtures or individually, of 39 different pollutants (polychlorinated biphenyls (PCBs), pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), musks and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)) has been studied recently in our laboratory. On-fibre photodegradation data for PAHs, PBDEs and triclosan are revealed for the first time in this article.

In a more classical approach, aqueous photodegradation experiments have also been carried out in all the studied pollutants, but using SPME as an alternative extraction technique, with all the inherent advantages that have already been mentioned. These results have been compared with those obtained by means of photo-SPME.

2. Experimental

The confirmation of 'on-fibre' photodegradation is the first step in photo-SPME studies. The preliminary experiments, shown in the flow diagram in figure 1, involve submitting aliquots of a water sample spiked with the desired analytes (always in concentration orders of ng/mL) to four different treatments: a control SPME extraction (no irradiation), where the fibre is directly injected into the GC without further pre-treatment; a UV irradiation exposure (photo-SPME); and dark and thermal tests to ensure that any changes in analytical response are due to the action of photons, and that volatilization or thermal degradation does not lead to any significant losses.

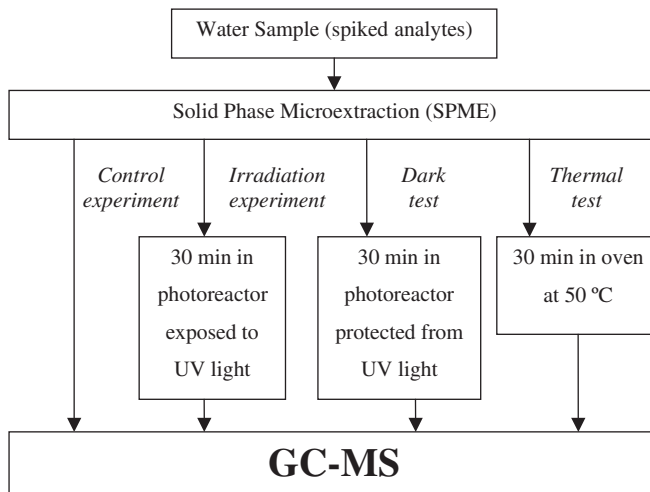


Figure 1. Flow diagram of the experimental design for preliminary experiments.

In the photo-SPME experiments, a selected volume of water spiked with the target analytes is extracted by SPME or headspace-SPME (HS-SPME), during the extraction time selected and at a constant temperature. Then, the fibre is exposed to UV radiation (254 nm) for the selected period of time in the photoreactor. The photochemical reactor, built with low-pressure mercury lamps (8–10 W), has been developed in our laboratory based on previous prototypes [19,20]. The dark test was conducted by placing the fibre, with the corresponding compounds absorbed, inside a glass vial and covering the whole device with aluminium foil; the irradiation and analysis conditions were as previously described. In the thermal test, a lab heater maintained the temperature at 50°C, high enough since in the photoreactor it never differs from the ambient value by more than $\pm 1^\circ\text{C}$ due to the cooling devices.

The fibre is finally desorbed in the chromatographic system and GC–MS or GC–MS–MS analyses were performed for the four treatments. Table 1 summarizes the GC methods used (with a Varian 3800C GC and a 1079 split/splitless injector) in each particular case. The mass spectrometer detector conditions, on a Varian Saturn 2000, are as follows: transferline temperature: 280°C; manifold temperature: 50°C; trap temperature 250°C, except for polycyclic musks (200°C) and pesticides (120°C). The mass range has been selected for each group of compounds, depending on their molecular weight and the expected characteristics of their photoproducts (when information was available) to screen for degradation products with structures closely related to that of the parent compounds and to obtain information on characteristic fragments of the degradation products. The environmental pollutants studied were extracted by HSSPME at 100°C, except pesticides (for these, extraction was carried out by direct SPME at ambient temperature). Solutions were stirred in all cases.

Aqueous photodegradation experiments have also been carried out, using quartz precision cells. In these experiments, aliquots of the water solution containing the target analytes were exposed to UV irradiation for different periods of time, and then (HS)SPME GC–MS analyses were performed.

Table 1. GC conditions for each group of environmental pollutants investigated.

GC conditions: Varian 3800 C with a 1079 split/splitless injector				
	Column	Injector temperature (°C)	Oven program	Carrier gas, helium
PCBs	CPSil-8, 25 m × 0.32 mm i.d., 0.25 µm	270	60°C, 2 min; 20°C/min; 170°C, 6 min; 3°C/min; 280°C, 10 min	1.0 mL/min
PAHs	BP1, 25 m × 0.32 mm i.d., 0.17 µm	270	60°C, 1 min; 10°C/min; 260°C, 5 min	1.4 mL/min
DDT, DDD and DDE		270	60°C, 2 min; 15°C/min; 115°C; 3°C/min; 175°C, 30°C/min; 250°C, 2 min; 5°C/min; 280°C, 10 min	1.4 mL/min
Polycyclic musks and Nitro musk	VA-5MS, 25 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm	270	40°C, 2 min; 15°C/min; 280°C, 5 min	10.3 kPa (1.5 psi), 0.93 min; 2.8 kPa/min (0.41 psi/min); 58.6 kPa (8.5 psi), 5 min
Atrazine, alachlor, aldrin, dieldrin, endrin and triclosan PBDEs	CPSil-8, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm	280	55°C, 2 min; 8°C/min; 210°C, 20 min; 10°C/min; 280°C	1.2 mL/min
			60°C, 2 min; 30°C/min; 250°C; 5°C/min; 280°C, 8 min	1.2 mL/min

2.1. SPME coatings in photo-SPME

Different commercial fibre coatings (Supelco, Bellefonte, PA) have been tested to establish the viability of performing on-fibre photodegradation studies. For all the pollutants and under the selected irradiation conditions, on-fibre photodegradation took place only on polydimethylsiloxane (PDMS). With other coatings such as carboxen-PDMS (CAR-PDMS), PDMS-divinylbenzene (PDMS-DVB), polyacrylate (PA) or carbowax-DVB (CW), GC-MS responses indicated that the extent of photodegradation was very limited or nonexistent. As an example, experiments recently carried out with four polycyclic aromatic hydrocarbons, fluorene, anthracene, pyrene, and benzo(a) pyrene, have also confirmed the PDMS 'on-fibre' photodegradation for this kind of compound. Figure 2 shows the results obtained for anthracene. PDMS was used in all the remaining experiments as the coating support in the photochemical studies.

2.2. Kinetic parameters

Kinetic parameters can be easily calculated by photo-SPME: the apparent first-order rate constants (k_{ap}) can be determined as the slopes of the straight-line equations

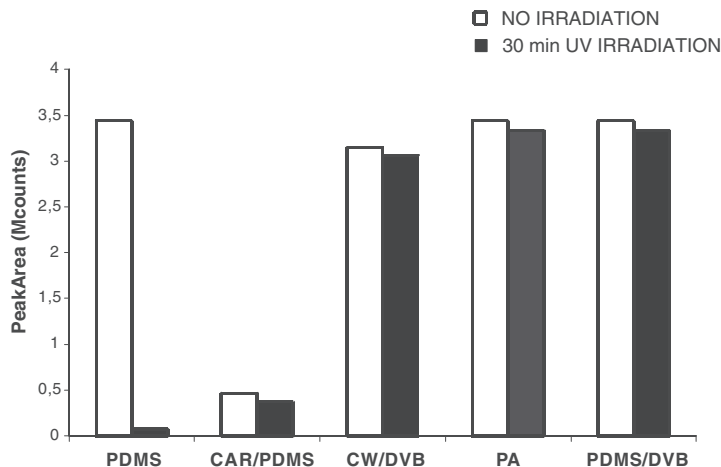


Figure 2. Effect of 30 min of UV irradiation (254 nm) on the anthracene peak areas on different fibre coatings: polydimethylsiloxane (PDMS), 100 μm ; carboxen-PDMS (CAR-PDMS), 74 μm ; PDMS-divinylbenzene (PDMS-DVB), 65 μm ; polyacrylate (PA), 85 μm ; and carbowax-DVB (CW), 65 μm . Experimental conditions: HSSPME at 100°C for 15 min; analyte concentration 20 ng/mL; quantification ion (m/z) 178.

obtained from linear regression: $\ln C$ vs. time plot. The corresponding half-lives (when the reagent species concentration is reduced to 50% of its initial amount) are calculated using this expression:

$$t_{1/2} = \ln 2/k_{\text{ap}}$$

The total reaction order (n) is calculated by the 'half-life time comparison method':

$$n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}) - \ln(t_{1/2})}{\ln C_2 - \ln C_1}.$$

3. Results and discussion

3.1. Preliminary experiments

Each treatment (photo-SPME, dark test and thermal test) was compared with the control, showing that only photodegradation experiments have led to significant peak area decrements. Experimental results showed that the dark reactions were negligible. Even in the most volatile analytes, where some losses can occur (note that the thermal test is carried out under forced conditions), it is clear that photodegradation is the main reaction (figure 3). This is the case for PCBs 28 and 31, coeluting trichlorobiphenyls, and PCB 52, the less reactive among the studied congeners due to its substitution pattern [11,16].

3.2. Influence of irradiation time and kinetic studies

Once it has been demonstrated that the studied compounds are photochemically degradable, peak area changes for each individual compound after UV exposure can

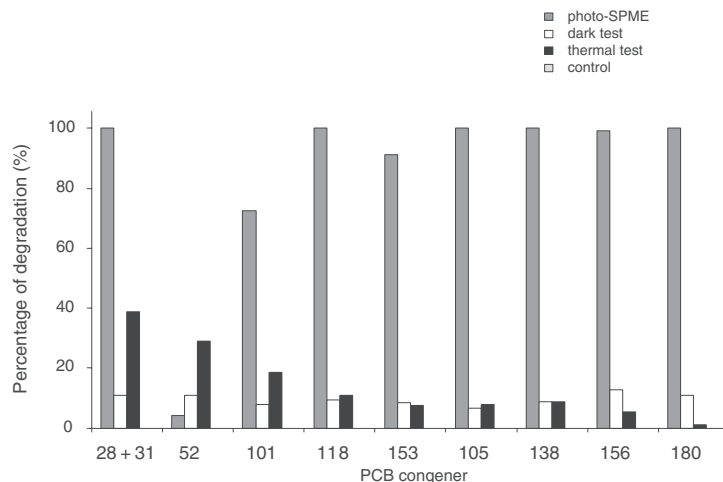


Figure 3. Percentage of degradation in preliminary experiments for 10 PCBs congeners ranging from three to seven chlorine substituents (note that in the control experiments, the degradation is 0% in all cases).

be evaluated, as shown in the chromatograms of PBDEs for two selected irradiation times (figure 4). On-fibre photodegradation of these brominated flame retardant chemicals is demonstrated for the first time in these initial studies, where the remainder of the initial compounds after 60 min of UV irradiation is less than 1%.

Then, by plotting the percentage of undegraded compound vs. irradiation time, the photodegradation kinetic curves are obtained (figure 5). In this example, four nitro musks show comparable photodegradation behaviours. Photochemical reactions follow first-order kinetics, indicating that the decrease in reagent concentration is an exponential function of irradiation time. Up to now, the most exhaustive discussion of kinetic parameters using photo-SPME has been done for nitromusks [13]. The apparent first-order rate constants (k_{ap}), in the order of 10^{-4} s^{-1} , were similar, irrespective of the initial concentration (see average experimental data in figure 5), as would be expected in first-order reactions and as confirmed by the total reaction order values close to unity for all the nitrated musk compounds.

3.3. Photoproducts

A large number of photoproducts were detected in these experiments, and these were tentatively identified on the basis of their mass spectra and sometimes using the information found in the literature. Since quite a number of isomers were identified, structures of the degradation products were proposed by considering the most likely fragmentation patterns in MS or MS/MS experiments. Eleven and 31 dehalogenated photoproducts were obtained from the PCBs [11,16] and PBDES photodegradation studies, respectively. From PAHs, just eight new compounds could be determined under the experimental conditions, among them photogenerated ketones, as anthracenedione and dibenzo[b,e]oxepin-11(6H)-one from anthracene and 9h-fluoren-9-one from fluorene. Fifteen different transformation products were obtained in the photo-SPME of DDT, DDE and DDMU [12]; 14 from nitro musks [13], 30 from

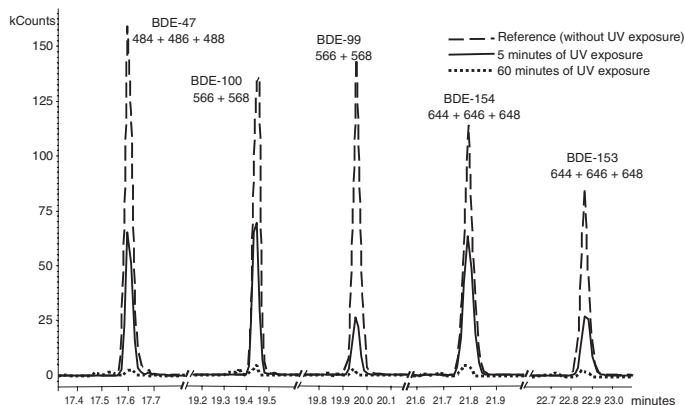


Figure 4. Overlaid quantification ion chromatograms obtained for the control (no irradiation) and for two selected UV irradiation times (5 and 60 min) of five PBDE congeners: one tetrabromodiphenyl ether (BDE-47); two pentabromodiphenyl ethers (BDE-99 and BDE-100); and two hexabromodiphenyl ethers (BDE-153 and BDE-154). Experimental conditions: HSSPME at 100°C for 30 min; total analyte concentration 5 ng/mL; quantification ions (m/z) depicted.

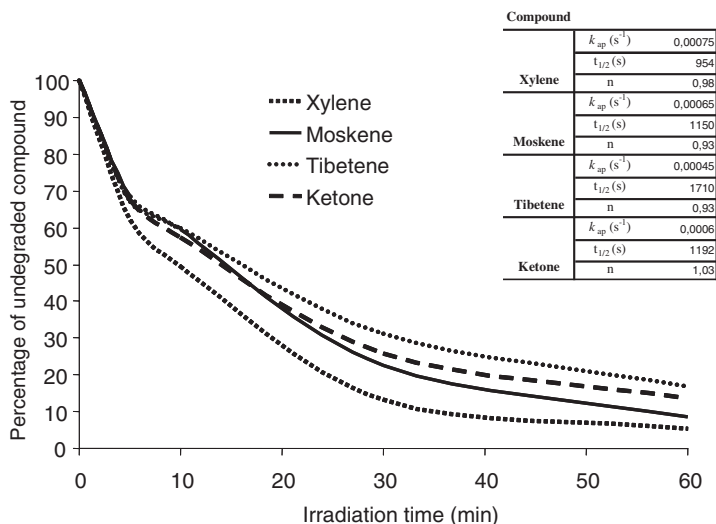


Figure 5. Photodegradation kinetic curves of nitro musks obtained in photo-SPME experiments. The corresponding average kinetic parameters, apparent first-order rate constants (k_{ap}), half-life times ($t_{1/2}$) and reaction orders (n), are shown in the insert.

polycyclic musks [17] and more than 60 from the pesticide-irradiation experiments [18]. The proposed identity of some of these new generated compounds matched the photoproducts structures suggested for other authors. In some other cases (e.g. the nitromusks moskene and tibetene or the six polycyclic musks studied), no previous studies concerning photodegradation pathways could be found.

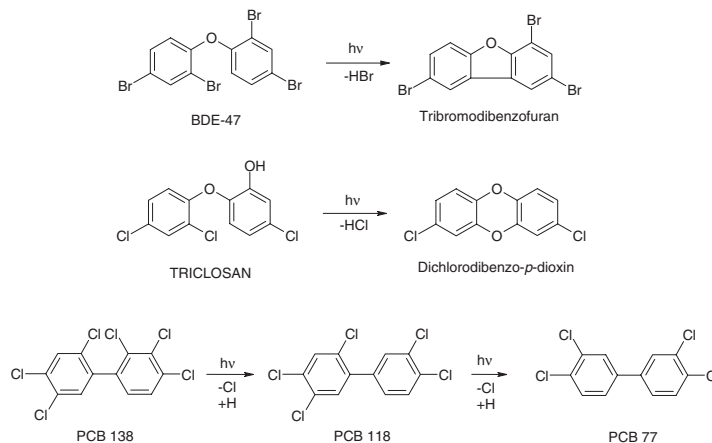


Figure 6. Three examples of UV-induced photochemical reactions that led to photoproducts more toxic than the native compounds.

The phototransformation of these non-spiked compounds was easy to follow thanks to the potential of GC-MS. The obtained formation-photodegradation kinetic curves showed three different behaviours: (1) some photoproducts were detected after short irradiation times and became undetectable at longer UV expositions; they can be considered as being easily photodegradable; (2) other photoproducts were hardly photodegradable during the evaluated time period; and (3) there was a group of photoproducts which showed an intermediate behaviour. This performance could be related to their chemical structural in some cases (e.g. PCBs and PBDEs).

Besides characterizing the photochemical persistence of the by-products, it is also important to evaluate their toxicity, and we found several cases where the photoproducts were more toxic than the starting compounds (figure 6): (1) two dibromodibenzofurans and one tribromodibenzofuran have been identified as photoproducts of PBDEs; (2) the photochemical conversion of triclosan into the highly toxic dichlorodibenzo-*p*-dioxin (DCDD) has been confirmed in the preliminary experiments of triclosan photodegradation using photo-SPME (a polemic photo-formation because it seems to primary depend on the experimental conditions); (3) several specific PCB coplanar congeners that are structurally related to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin (TCDD) have toxicological properties similar to this compound. With the rapid degradation of PCB 138, the toxic coplanar congener 77 is largely produced through photodegradation of PCB 118, and the toxic equivalents (TEQs) of the solution increased rapidly [11,16] (figure 6).

3.4. Main photodegradation mechanisms

The main photodegradation mechanisms of all studied compounds were easily deduced by photo-SPME. For PCBs and PBDEs, reductive dehalogenation is the first reaction, but in PBDEs the formation of furans by intramolecular cyclization has also been confirmed by this technique, as explained above. These two reactions, among others like oxidation, reduction, isomerization, hydroxylation and loss of alkyl radicals,

have also been observed in pesticides and musks. On some occasions, the photodegradation of a particular analyte has multiple pathways simultaneously. For example, the main photoproduct of atrazine is generated through the chlorine atom loss, and this photoproduct can lose the ethyl group, an important reaction since the dechlorinated product of atrazine loses the phytotoxicity of its parent compound. However, atrazine also undergoes ethyl or isopropyl group loss or the formation of a hydroxylated photoproduct.

3.5. SPME as an extraction alternative in aqueous photochemistry

Aqueous photodegradation experiments have also been carried out for every studied compound, using SPME as an alternative extraction technique. All of the photoproducts obtained in the aqueous photodegradation experiments were also found in the photo-SPME experiments, including the most toxic by-products. In contrast, some photoproducts identified in photo-SPME did not appear in the water experiments. This can be explained, among other reasons (e.g. role of solvent in photochemical reactions), taking into account that in 'on-fibre' photodegradation, photoproducts are generated *in situ* on the fibre without any additional steps for extraction. However, in aqueous photodegradation studies, photoproducts are generated in the solution, and they must be extracted by SPME. In most cases, the behaviour of the analytes in these aqueous photodegradation experiments is similar to that obtained in the photo-SPME experiments [11,12,17,18], as can be seen for four polycyclic musks in figure 7.

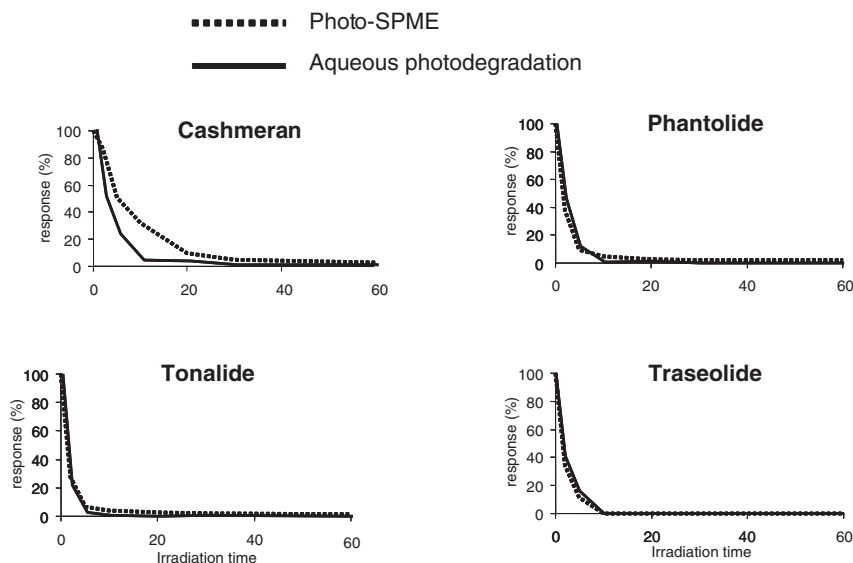


Figure 7. Photo-SPME vs. aqueous photodegradation of four polycyclic musks.

4. Concluding remarks

SPME is a very convenient technique that simplifies the photochemical studies of environmental organic pollutants. In summary, the main applications of the photo-SPME approach are the acquisition of photodegradation curves of primary compounds, their kinetic parameters, their main and secondary photodegradation pathways, and identification and photochemical behaviour of their photoproducts. These applications are well established and reported for a number of different environmental pollutants. Thus, when the photochemical behaviour of a particular group of analytes needs to be known, photo-SPME can be used.

Besides, SPME can be used as an extraction technique to study the photochemical process in matrices other than the SPME coating (e.g. water) in a more classical approach, extraction after irradiation, but with all the above-mentioned advantages of this 'green technique'. In most of the compounds studied, photo-SPME mimics the photochemical behaviour of the pollutants in water samples quite well.

5. Future trends

Among the fundamental aspects of the technique, it is important to establish the reasons for why photo-SPME works much better on PDMS fibres than in other coatings; fluorescence microscopy will help in this subject. To better mimic the photochemical behaviour of these pollutants under solar irradiation but in controlled conditions, solar simulator studies are needed. The use of portable SPME devices to undertake photodegradation studies in the field under the natural changing conditions is also an attractive topic. Doping of the fibre with sensitizers or radical initiators will help to evaluate photo-SPME under these conditions. Finally, photoderivatization processes can increase the sensitivity and selectivity of the detection. Some of these aspects will be investigated in the near future.

Acknowledgements

This research was supported by the projects BQU2002-01944 and BQU2003-02090 from the CICYT (Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain) and PGIDIT03PXIC23701PN and PGIDIT04PXIC23701PN from Xunta de Galicia. L. Sánchez-Prado would like to acknowledge her grant to the CICYT.

References

- [1] P. Boule (Ed.), *Environmental Photochemistry*, p. XIII, Springer, Berlin (1999).
- [2] M.M. Halmann, *Photodegradation of Water Pollutants*. CRC Press, Boca Ratón, FL (1996).
- [3] J. Pawliszyn, *Applications of Solid Phase Microextraction*. R.S.C. Chromatography Monographs. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1999).
- [4] A.D. Dimou, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, *J. Photochem. Photobiol. A*, **163**, 473 (2004).
- [5] A. Farran, S. Ruiz, *J. Chromatogr. A*, **1024**, 267 (2004).
- [6] M. Castillo, G. Penuela, D. Barceló, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **369**, 620 (2001).
- [7] G.A. Penuela, I. Ferrer, D. Barceló, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **78**, 25 (2000).

- [8] S. Chiron, J.A. Torres, A. Fernández-Alba, M.F. Alpendurada, D. Barceló, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **65**, 37 (1996).
- [9] D. Barceló, S. Chiron, A. Fernández-Alba, *Organohalogen Comp.*, **24**, 517 (1995).
- [10] S. Chiron, J. Abian, M. Ferrer, F. Sánchez-Baeza, A. Messeguer, D. Barceló, *Environ. Toxicol. Chem.*, **14**, 1287 (1995).
- [11] M. Lores, M. Llupart, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela, *J. Chromatogr. A*, **963**, 37 (2002).
- [12] M. Llupart, M. Lores, M. Lourido, L. Sánchez-Prado, R. Cela, *J. Chromatogr. A*, **985**, 175 (2003).
- [13] L. Sánchez-Prado, M. Lores, M. Llupart, C. García-Jares, M. Lourido, R. Cela, *J. Chromatogr. A*, **1048**, 73 (2004).
- [14] T.M. Sakellarides, V.A. Sakkas, D.A. Lambropoulou, T.S.A. Albanis, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **84**, 161 (2004).
- [15] M.J. Bernhard, S.L. Simonich, *Environ. Toxicol. Chem.*, **19**, 1705 (2000).
- [16] M. Lores, M. Llupart, R. González-García, C. González-Barreiro, R. Cela, *Chemosphere*, **47**, 607 (2002).
- [17] L. Sánchez-Prado, M. Lourido, M. Lores, M. Llupart, C. García-Jares, R. Cela, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **18**, 1186 (2004).
- [18] L. Sánchez-Prado, M. Llupart, M. Lores, C. García-Jares, R. Cela, *J. Chromatogr. A*, **1047**, 771 (2004).
- [19] R. Cela, M. Lores, C.M. García, *J. Chromatogr. A*, **626**, 117 (1992).
- [20] M. Lores, R. Cela, C.M. García, *J. Chromatogr. A*, **724**, 55 (1994).