



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

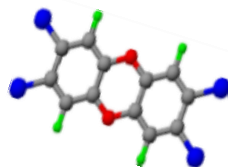
Estudi de les emissions de PCDD/F i altres contaminants orgànics persistents a l'atmosfera mitjançant l'ús de captadors en continu

Joan Rivera Austrui

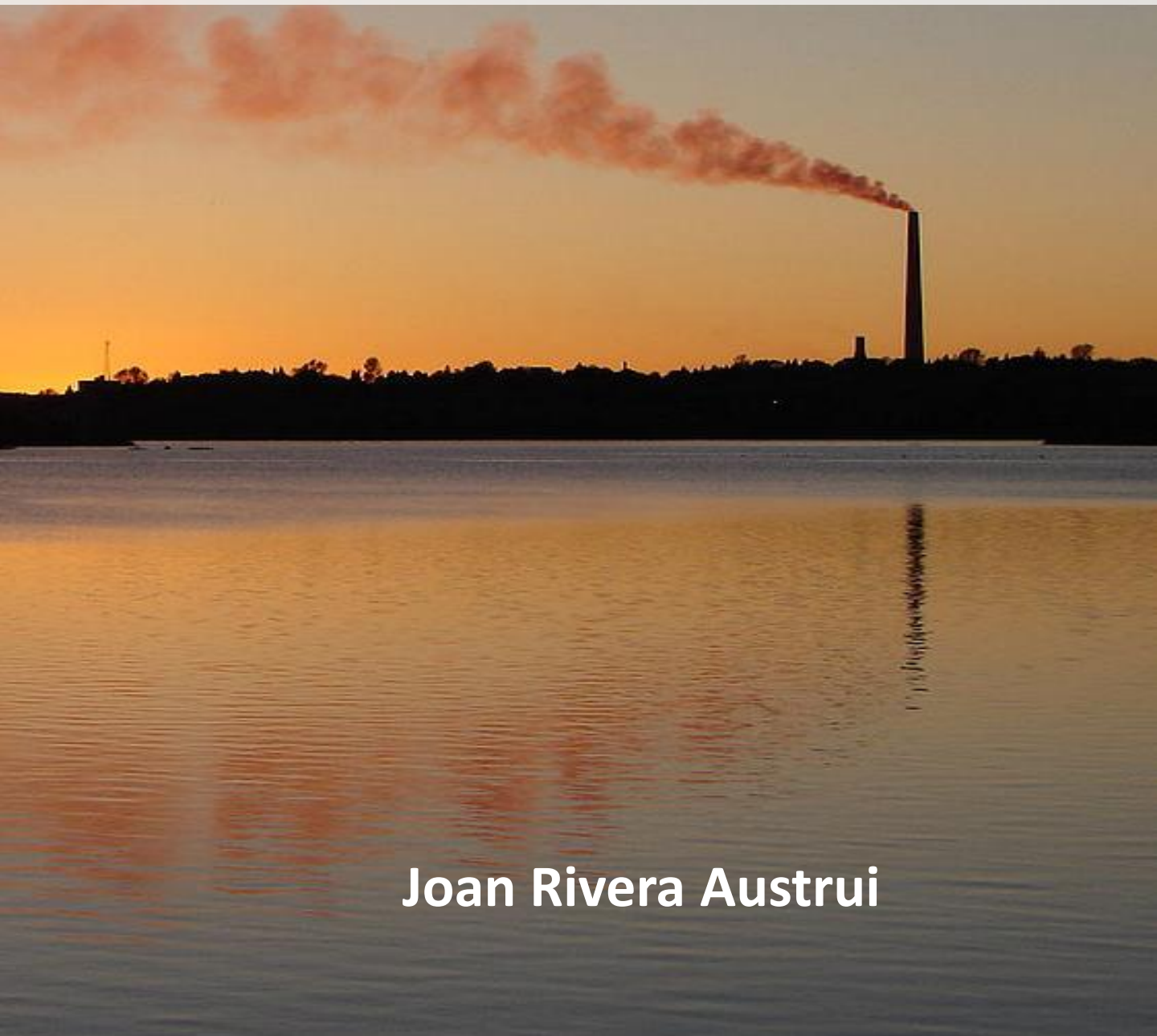
ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Estudi de les emissions de PCDD/F i altres contaminants orgànics persistents a l'atmosfera mitjançant l'ús de captadors en continu



Joan Rivera Austrui



Departament de Química Analítica

Facultat de Química

Programa de Doctorat: Química Analítica i Medi Ambient

Tesi Doctoral

**Estudi de les emissions de PCDD/F i altres
contaminants orgànics persistents a l'atmosfera
mitjançant l'ús de captadors en continu**

Presentada per

JOAN RIVERA AUSTRUI

per a optar al títol de

Doctor per la Universitat de Barcelona

Director de la Tesi:

Tutor de la Tesi:

Dr. Esteban Abad Holgado
Científic Titular
Dept. Química ambiental
IDAEA-CSIC

Prof. M^a T^a Galcerán Huguet
Catedràtica
Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Barcelona, Setembre de 2016

El Dr. Esteban Abad Holgado, Científic Titular del Departament de Química Ambiental de l'Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC),

CERTIFICA

Que la present memòria, titulada “*Estudi de les emissions de PCDD/F i altres contaminants orgànics persistents a l'atmosfera mitjançant l'ús de captadors en continu*”, ha estat realitzada sota la meva direcció pel Sr. Joan Rivera Austrui en el Laboratori de Dioxines del Departament de Química Ambiental de l'IDAEA-CSIC i que tots els resultats presentats són fruit de les experiències realitzades pel citat doctorand.

I per a que així es faci constar, expedixo i firmo el present certificat.

Barcelona, Setembre de 2016

Dr. Esteban Abad Holgado

Departament de Química Ambiental

IDAEA – CSIC, Barcelona

*Als meus pares,
Josep i Christiane*

AGRAÏMENTS

Acabada aquesta etapa significativa de la meua vida personal, haig d'agrair a totes aquelles persones que amb la seva col·laboració, entusiasme i afecte, m'han fet aquest viatge més fàcil i profitós.

En primer lloc voldria agrair al Dr. Esteban Abad la oportunitat de realitzar aquesta tesi al Laboratori de Dioxines del CSIC i la seva ajuda al llarg de tots aquests anys en el grup d'investigació. També vull agrair especialment a la Professora M^a T^a Galceran per haver acceptat ser la tutora acadèmica d'aquesta tesis, i per ser una de les persones que més m'ha motivat al llarg d'aquest camí, despertant la imprescindible curiositat com a motor de la investigació.

També vull agrair a tota la gent del Laboratori, començant pel Karell, la Laura i la Núria, per ser els companys que tothom voldria al seu equip, al Miquel Angel per compartir amb mi els secrets de la química entre mostra i mostra, al Jordi per tenir sempre a punt els espectròmetres i fer-ho amb un somriure. Als demés integrants del grup de dioxines, la Gene, el Jordi i la Manoli pel seu suport i a la gent amb la que hem coincidit temporalment al Laboratori, el Juan i el Mallachs, la Lisa i la Diana, la Gema i el Nicolás per les bones experiències compartides. També a tota la gent del Departament de Contaminants Orgànics, al Dr Caixach, la Montse i la Núria, a l'Òscar, la Bárbara, la Mar, l'Arantxa, la Cynthia i el Carles, amb qui sempre ha estat un plaer compartir els moments del dinar o simplement els viatges a la fotocopiadora.

Al Thomas i al Gerhard, per ajudar-me a resoldre tots els dubtes tècnics relacionats amb els sistemes de captació en continu. Al Lluís del Departament d'estadística de la Escola d'Enginyers de la UPC per la seva ajuda en el tractament de les dades i al Julià pels seus adients comentaris *de qualitat*.

També vull agrair a tota la gent de les plantes industrials la seva valuosa contribució per fer possible el desenvolupament de projectes aplicats a la indústria en el marc d'aquesta tesi doctoral: a la Carla Fos, el Jordi Mostajo i la Marta Toribio, a Saioa Astarloa, Elena Guede i Carlos Brotons, a Manel Tapia, a Alessandro Leotta, i al Ferran Rufí i Miquel Angel Borrajo. A tots vosaltres, moltes gràcies per la vostra bona predisposició i ajuda en la coordinació de les tasques.

Finalment, vull agrair a la meva família tota la ajuda i afecte rebuts en els moments més difícils, als meus pares per engrescar-me a fer el meu propi camí en el món de l'anàlisi de contaminants orgànics, a la Júlia per ser el motiu més gran d'alegria i també per deixar-me de tant en tant acostar-me a l'ordenador sense posar-se entre el teclat i jo, i a la Rosa, per tot el seu suport incondicional i la paciència que ha tingut quan la feina s'ha imposat als deures familiars, amb la certesa que la seva ajuda i els ànims que m'ha donat han estat peces fonamentals per a la conclusió d'aquest projecte.

Índex

Índex	1
Resum	3
Abreviatures i acrònims	7
Objectius i estructura general	11
CAPITOL 1	17
1. Introducció	19
1.1. Context i problemàtica de les emissions de compostos orgànics persistents	19
1.2. Generalitats sobre les dioxines, els furans i els bifenils policlorats.....	21
1.2.1. Característiques i estructura química.....	21
1.2.2. Toxicitat dels compostos tipus dioxina.....	23
1.2.3. Contaminacions o accidents històrics.....	28
1.3. Marc normatiu relatiu a les emissions de dioxines.....	30
1.3.1. El protocol de Aarhus	31
1.3.2. El Conveni d'Estocolm i el Reglament 850/2004.....	32
1.3.3. Directiva 2000/76/CE	33
1.3.4. Directiva sobre emissions industrials (2010/75/CE).....	34
1.4. Fonts d'emissió	34
1.5. Anàlisi de dioxines, furans i PCBs en emissions a l'atmosfera.....	37
1.5.1. La Norma EN1948 i la seva evolució	37
1.5.2. Captació en continu de COPs	38
CAPITOL 2	41
2. Metodologia Analítica per a la determinació de PCDD/F i dl-PCBs en emissions estacionàries mitjançant l'ús de captadors en continu	43
2.1. Antecedents	43
2.2. Metodologia analítica	48
2.2.1. Presa de mostra	48
2.2.2. Procediment analític.....	57
2.3. Validació de la metodologia analítica i càlcul de la incertesa associada...	65

2.4.	Article científic nº 1: " Analytical approach and occurrence for the determination of mass concentration of PCDD/F and dl-PCBs in flue gas emissions using long-term sampling devices "	75
2.5.	Aplicabilitat de la espectrometria de masses en tàndem.....	84
2.6.	Article científic nº 2: " A new cost-efficient GC-tandem mass spectrometry technique, GC-APCI-QqQ(MS/MS), for analyzing PCDD/Fs in stack gas emissions "	89
2.7.	Discussió de resultats.....	105
2.7.1.	El captador en continu	106
2.7.2.	Validació de la metodologia analítica	109
2.7.3.	Noves tècniques per a l'anàlisi de contaminants tipus dioxina	114
CAPITOL 3	119
3.	Determinació de la concentració de PCDD/Fs i dl-PCBs en fonts d'emissió estacionàries mitjançant captadors en continu: casos pràctics.....	121
3.1.	Determinació en continu de les emissions de PCDD/Fs i dl-PCBs en la incineració de residus.....	125
3.2.	Article científic nº 3: " Assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran emissions from a hazardous waste incineration plant using long-term sampling equipment "	131
3.3.	Determinació en continu de les emissions de PCDD/Fs i altres COPs en la indústria del ciment	141
3.3.1.	Article científic nº 4: " Long-term sampling of dioxin-like substances from a clinker kiln stack using alternative fuels	149
3.3.2.	Article científic nº 5: " Emissions of PCDD/Fs, PBDD/Fs, dioxin like-PCBs and PAHs from a cement plant using a long-term monitoring systems "	157
3.4.	Discussió de resultats	169
4.	Conclusions.....	175
5.	Referències bibliogràfiques.....	181

Resum

Resum

En la present tesi doctoral s'han realitzat diversos estudis per a la determinació de les emissions de dioxines i furans (PCDD/Fs), bifenils policlorats tipus dioxina (dl-PCBs) i altres contaminants orgànics persistents en fonts estacionàries mitjançant l'ús de captadors en continu. Aquestes tasques s'han dut a terme gràcies a diferents projectes que han fet possible la aplicació en diferents tipus de processos industrials i han requerit d'una banda l'estudi de la aplicabilitat d'aquests sistemes de presa de mostres, i d'altra banda la adaptació del mètode d'anàlisi per a emissions puntuals al nou tipus de mostra.

A mode de resum, s'ha modificat la metodologia analítica de PCDD/Fs i dl-PCBs utilitzada anteriorment al nostre laboratori per a la determinació del contingut en mostres procedents de captacions puntuals en xemeneia (de 6 a 8 hores), amb l'objectiu d'adaptar-la l'anàlisi de mostres procedents de captacions en continu (vàries setmanes), molt més concentrades. Així mateix, s'ha procedit a realitzar un estudi de validació de la metodologia proposada i determinar la incertesa dels resultats obtinguts, fent especial èmfasi en els punts de la metodologia en què aquesta es diferencia del mètode convencional. D'altra banda, els extractes analitzats per GC/HRMS han estat també analitzats per un sistema GC-APCI-MS/MS(QqQ), per tal d'avaluar la idoneïtat d'aquesta nova tècnica, recentment acceptada com a mètode de confirmació per a l'anàlisi de COPs en aliments, per a la determinació en aquest cas, en mostres procedents de fonts estacionàries.

La metodologia analítica proposada ha permès caracteritzar mostres procedents de diferents tipus d'activitats industrials. Concretament en el sector de la incineració de residus, s'ha realitzat un estudi al llarg de dos anys que ha permès la determinació de les emissions de PCDD/Fs i dl-PCBs amb un captador en continu en una planta incineradora de residus industrials i perillosos. Els altres estudis han estat desenvolupats en el sector de la fabricació del ciment, i han suposat la determinació de nous factors d'emissió per als processos estudiats, així com la caracterització dels perfils o 'petjada química' de les emissions. Així mateix, un dels estudis ha comportat

l'anàlisi complementari d'altres compostos orgànics d'interès, com les dioxines i els furans polibromats (PBDD/Fs) o els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs). A més, els treballs en el sector de la fabricació del ciment han permès aprofundir en l'estudi de la influència sobre els nivells de les emissions de compostos orgànics persistents dels processos de co-incineració, amb l'ús de diferents combustibles alternatius, arribant-se a la conclusió que aquesta pràctica no té perquè representar un increment de les emissions d'aquests compostos.

Abreviatures i Acrònims

Abreviatures i Acrònims

2,4-D	Àcid 2,4-diclorofenoxiacètic
2,4,5-T	2,4,5-triclorofenol
API	Ionització a pressió atmosfèrica (<i>Atmospheric pressure ionization</i>)
ARC	Agència de Residus de Catalunya
BAT	Millors tècniques disponibles
BEP	Millors pràctiques Mediambientals
CDR	Combustible derivat de residus
CEN	Comitè Europeu de Normalització
COPs	Compostos Orgànics Persistentes
CRM	Materials Certificats de Referència
CTDs	Compostos tipus dioxina
dI-PCBs	Bifenils policlorats tipus dioxina
ECD	Detector de Captura d'Electrons
EEB	Encefalopatia Espongiforme Bovina
ENAC	Entitat Nacional d'Accreditació
EPER	Inventari Europeu d'emissions contaminants
GEH	Gasos amb efecte hivernacle
GC-QqQ(MS/MS)	Cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses en tàndem amb triple quadrupol
HCB	Hexaclorbenzè
HCH	Hexaclorciclohexà
GC-HRMS	Cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses d'alta resolució
I-TEQ	Equivalents tòxics internacionals
IUPAC	Unió Internacional de Química Pura i Aplicada
LOD	Límit de detecció
LOQ	Límit de quantificació
PAHs	Hidrocarburs aromàtics policíclics

PBBs	Bifenils polibromats
PBDD/Fs	Polibromodibenzo-p-dioxines i polibromodibenzofurans
PBDEs	Difenilèters polibromats
PCA	Anàlisi de Components Principals
PCBs	Bifenils policlorats
PCDDs	Policlorodibenzo-p-dioxines
PCDFs	Policlorodibenzofurans
PCDD/Fs	Policlorodibenzo-p-dioxines i policlorodibenzofurans
PCNs	naftalens policlorats
PCT	Terfenils policlorats
PE	Parlament Europeu
PeCB	Pentaclorbenzè
PLE	Extracció líquida pressuritzada
PNUMA	Programa de les Nacions Unides per al Medi Ambient
PUF	Espuma de poliuretà (<i>Polyurethane Foam</i>)
TCDD	2,3,7,8-tetracloro dibenzo-p-dioxina
TEF	Factors d'equivalència tòxica
TEQ	Quantitat d'equivalent tòxic
WHO	Organització mundial de la salut (<i>World Health Organization</i>)

Objectius i estructura general

Objectius i estructura general

L'emissió a l'atmosfera de compostos orgànics persistents vinculada als processos de combustió susciten un gran interès per la seva possible influència negativa sobre la salut humana i el medi ambient. Com a conseqüència d'això, la legislació europea obliga a les indústries a realitzar controls periòdics de les seves emissions a l'atmosfera, amb l'objectiu de reduir-les al màxim. Entre els compostos orgànics que més preocupen per la seva toxicitat, es troben les dioxines i els furans (PCDD/Fs) i els bifenils policlorats tipus dioxina (dl-PCBs). La determinació de les emissions d'aquests compostos en fonts estacionàries es basa a Europa en la Norma EN1948:1,2,3 i 4, que preveu per a tal efecte, una presa de mostra de 6 a 8 hores i la posterior determinació del seu contingut al laboratori per HRGC/HRMS. La aparició de sistemes de mostreig que, permanentment instal·lats a la xemeneia, permeten realitzar mostres de varies setmanes de durada, ha obert la possibilitat d'ampliar els temps de mostreig al temps total de funcionament de la planta i integrar el resultat de la mesura sobre el període mostrejat. El fet que algunes autoritats (Bèlgica i França per exemple) apostessin per a l'ús de captadors en continu, ha representat un impuls en l'ús d'aquests equips. A conseqüència d'això, i donada la absència d'un marc normatiu que defineixi les pautes per a la determinació de les emissions amb aquests sistemes, el Comité Europeu de Normalització (CEN) ha estat comminat a elaborar una part 5 de la Norma EN1948 que reguli la captació amb captadors en continu i la determinació de les mostres que s'obtinguin.

L'**objectiu** d'aquesta tesi és l'avaluació i aplicació a casos reals de la captació en continu en fonts d'emissió estacionàries per a la determinació del contingut de PCDD/Fs, dl-PCBs i altres contaminants orgànics persistents. Per a tal efecte, s'ha realitzat un estudi del comportament d'aquests equips en diferents campanyes de mostreig, s'ha desenvolupat la metodologia analítica per a l'anàlisi d'aquest tipus de mostres, i s'ha realitzat diferents estudis que han suposat la aplicació a casos reals de determinació de les emissions de COPs mitjançant l'ús de captadors en continu.

Els objectius concrets d'aquest treball son:

- Validació del mètode d'anàlisi i càlcul de la incertesa associada a la metodologia analítica aplicada al anàlisi de PCDD/Fs i dl-PCBs en mostres procedents de captadors en continu.
- Ampliar la metodologia analítica per a la determinació simultània de dioxines i furans polibromats (PBDD/Fs) i hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs).
- Avaluar la idoneïtat de la tècnica GC-APCI-MS/MS per a l'anàlisi dels extractes prèviament analitzats amb la metodologia presentada, basada en l'ús de HRGC/HRMS i comparar-ne els resultats obtinguts.
- Avaluar els nivells de dioxines, furans i dl-PCBs en un planta incineradora de residus industrials i perillosos.
- Establir els nous factors d'emissió resultants de les campanyes de mostreig realitzades en diferents sectors industrials (Incineració de residus perillosos, fabricació de clínquer)
- Determinar el perfil característic o 'petjada química' dels processos de combustió objecte d'estudi (incineració de residus, fabricació de clínquer).
- Avaluar la influència de l'ús de combustibles alternatius en processos que impliquen co-incineració.

El treball s'ha estructurat en tres grans parts:

1. Una introducció general en la que s'aborda la problemàtica associada a les emissions de compostos orgànics persistents procedents de fonts estacionàries, s'inclou informació general sobre les PCDD/Fs i els dl-PCBs, així com un resum dels principals aspectes legislatius vinculats a la contaminació mediambiental i les emissions industrials. Finalment es contextualitza en el marc normatiu l'ús generalitzat de les mesures puntuals establert per la Norma EN1948 així com l'ús de mesures realitzades mitjançant l'ús de captadors en continu.
2. Un segon capítol centrat en la metodologia analítica utilitzada per a la determinació del compostos objecte d'estudi en mostres procedents de captacions en continu. En aquest capítol s'inclou un article publicat en el que es descriu el mètode analític emprat, així com les tasques per a la validació i la

estimació de la incertesa associada als resultats. Una segona publicació dedicada a avaluar la idoneïtat de la tècnica APCI-GC-MS/MS per a la determinació de COPs en les mostres objecte d'estudi, presenta els resultats obtinguts al comparar els extractes analitzats de forma convencional, és a dir amb HRGC/HRMS, i amb aquesta nova tècnica. En darrer lloc, s'inclou un apartat per a la discussió dels resultats obtinguts.

3. Un tercer capítol en el que es recullen els casos d'aplicacions reals de la metodologia presentada, per a la determinació de PCDD/Fs i dl-PCBs mitjançant l'ús de captadors en continu en sectors industrials tals com la incineració de residus o la fabricació de ciment. Un primer article presenta els resultats obtinguts al realitzar un estudi de les emissions en continu en un període de dos anys a una incineradora de residus industrials i perillosos. Un segon article tracta de la determinació de les emissions en continu a una planta de fabricació de clínquer en la que s'ha substituït un forn per un de més modern, capaç d'integrar al procés la combustió de combustibles alternatius. I un darrer article presenta els resultats obtinguts al caracteritzar les emissions de PCDD/Fs, dl-PCBs, PAHs i PBDD/Fs procedents d'un forn de clínquer amb uns nivells importants de substitució amb combustibles alternatius.
4. En darrer lloc, es presenten les *Conclusions generals* obtingudes del treball experimental realitzat i la *Bibliografia* citada al llarg de la memòria.

CAPÍTOL 1

Introducció

1. Introducció

1.1. Context i problemàtica de les emissions de compostos orgànics persistents

Actualment, sobretot a partir de la segona guerra mundial, la societat ha anat creant una sèrie de necessitats que impliquen una revolució a nivell industrial molt important. I és en aquest final de segle XX i principi de XXI quan s'ha acabat establint a nivell global un model econòmic basat en la societat de consum. La implantació dels necessaris processos industrials comporta no només la obtenció d'aquests bens i el consum dels recursos per a la seva producció, sinó que amb freqüència, apareixen fraccions rebuig que és necessari gestionar. El motiu pel qual és necessari tractar aquesta fracció rebuig és que, de forma inadvertida i indesitjable, apareixen substàncies químiques que poden ser nocives per al medi ambient i els organismes vius que s'hi troben exposats. Entre les substàncies que un cop alliberades a l'atmosfera poden representar un perill per al medi ambient i la salut s'hi troben els Contaminants Orgànics Persistents (COPs). L'estudi d'aquests compostos és d'especial interès degut bàsicament a tres propietats que els fan particularment nocius: són persistents (resistents a la degradació), són bio acumulables (s'incorporen als teixits vius, augmentant la seva concentració en la cadena tròfica –biomagnificació) i són altament tòxics. És per aquest motiu que la comunitat científica i altres ens administratius, com per exemple les Nacions Unides amb el seu Programa per al Medi Ambient (PNUMA) han generat instruments importants per a regular-ne el seu control. El més ambiciós és el Conveni d'Estocolm, el qual pretén protegir la salut humana i el medi ambient enfront els COPs, eliminant, o quan això no sigui possible reduint les emissions d'aquests contaminants. Entre les 21 famílies de contaminants que inclou actualment el Conveni d'Estocolm en el seu llistat de substàncies a regular es troben les policlorodibenzo-p-dioxines (PCDDs), els policlorodibenzofurans (PCDFs) i els bifenils policlorats (PCBs), compostos que s'estudien en aquesta tesi. Aquests contaminants, juntament amb els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), el pentaclorbenzè (PeCB) i l'hexaclorbenzè (HCB) es formen i alliberen de forma no intencionada a partir de fonts antropogèniques com els processos de combustió i

estan subjectes a disposicions que regulen la reducció d'emissions. En aquest sentit, el Reglament 850/2004 del Parlament Europeu (PE), sobre contaminants orgànics persistents, comina els estats membres en el seu article sisè a realitzar inventaris d'emissions que permetin la identificació de les fonts més importants i a adoptar plans d'acció que permetin una reducció en les emissions totals.

Els inventaris nacionals de dioxines, furans i PCBs, que s'integren en l'Inventari Europeu de Emissions Contaminants (EPER), empen per al càlcul de les emissions a l'atmosfera per a cada grup potencial emissor (incineració, indústria química, cimenteres, crema de biomassa, etc) factors d'emissió basats en dades d'altres plantes similars o, en cas d'existir, en dades reals de mesures realitzades en les pròpies xemeneies. En aquest cas, la mesura requereix la presa de mostra a la xemeneia i la posterior determinació del contingut de PCDD/Fs al laboratori per cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses d'alta resolució (GC/HRMS). En aquest sentit, la Norma Europea EN-1948:2006 relativa a la determinació de la concentració de PCDD/Fs i PCBs tipus dioxina (dl-PCBs) en emissions de fonts estacionàries (EN-1948-1,2,3, 2006; EN-1948-4, 2010), proposa l'anàlisi d'una mostra procedent d'una captació manual de poques hores. La Directiva 2000/76/CE sobre incineració de residus estableix un límit d'emissió a les plantes de incineració i co-incineració de 0,1 ng I-TEQ/m³ a verificar de 2 a 4 vegades l'any mitjançant captacions puntuals de 6 a 8 hores, però comina, quan sigui tècnicament possible, a realitzar la mesura en continu. Mentre que això no sigui factible, i donat que la representativitat de les mostres puntuals no reflecteix les emissions totals d'una instal·lació durant la totalitat de les seves hores de funcionament, en els darrers anys ha crescut l'interès per emprar captadors en continu instal·lats permanentment a les xemeneies que permeten mostrejar ininterrompudament durant llargs períodes, i per tant, cobrir la totalitat del temps de funcionament de la planta.

La present tesi doctoral pretén demostrar la aplicabilitat dels captadors en continu per a la determinació de PCDD/Fs i dl-PCBs en fonts estacionàries, tant pel que fa al funcionament d'aquests sistemes de captació en diferents sectors industrials amb la

realització de casos pràctics, com a la necessària adaptació de la metodologia analítica per a l'anàlisi de les mostres procedents d'aquests mostrejos.

1.2. Generalitats sobre les dioxines, els furans i els bifenils policlorats

1.2.1. Característiques i estructura química

Les dioxines i els furans, sovint anomenats "dioxines" en un abús de llenguatge que engloba els dos grups, son el noms comuns pels quals es coneixen dos famílies de substàncies organoclorades: les policlorodibenzo-p-dioxines (PCDDs) i els policlorodibenzofurans (PCDFs). Es tracta, juntament amb els bifenils policlorats (PCBs) de hidrocarburs aromàtics halogenats i ambdós formen part del llistat dels 12 contaminants orgànics persistents contemplats en la primera fase del conveni d'Estocolm (UNEP, 2001). Emesos de forma no intencionada en els processos de combustió incompleta de matèria orgànica en presència de clor, presenten una estructura química que es caracteritza per una configuració plana de la molècula que proporciona la unió de dos anells benzènics mitjançant dos àtoms d'oxigen en el cas de les dioxines, un àtom d'oxigen en el cas dels furans i un enllaç en el cas dels bifenils policlorats (Figura 1.1).

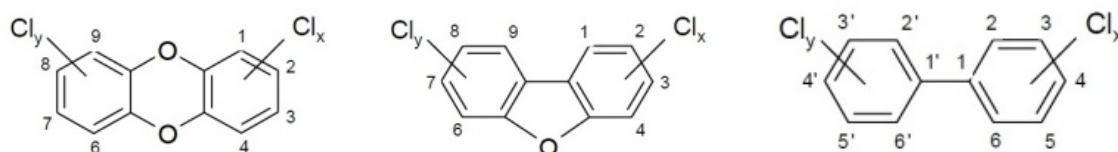


Figura 1.1. Estructura química de PCDD, PCDF i PCB

El fet que cadascun dels anells pugui presentar diferents nivells de cloració dona lloc a la existència de diferents grups homòlegs (des de mono-clorats fins a octa-clorats en el cas de les dioxines, i des de mono-clorats fins a deca-clorats en el cas dels bifenils). Dins de cada grup homòleg, les diferents posicions possibles dels àtoms de clor, resulten en diferents isòmers no equivalents: 75 isòmers de PCDD, 135 isòmers de PCDF i 209 isòmers de PCB (Taula 1.1).

Taula 1.1. Quantitat de isòmers de PCDD/Fs i PCBs per cada grup homòleg

Nombre d'àtoms de clor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
Prefixe	Mono (M)	Di (D)	Tri (Tr)	Tetra (T)	Penta (Pe)	Hexa (Hx)	Hepta (Hp)	Octa (O)	Nona	Deca	
Nombre de isòmers de PCDD	2	10	14	22	14	10	2	1	--	--	75
Nombre de isòmers de PCDF	4	16	28	38	28	16	4	1	--	--	135
Nombre de isòmers de PCB	3	12	24	42	46	42	24	12	3	1	209

Per diferenciar els isòmers entre si, la nomenclatura convencional inclou en el prefix les posicions substituïdes per àtoms de clor. En el cas dels bifenils però, existeix també una denominació introduïda l'any 1980 per Ballschmitter i Zell, i acceptada per la Unió Internacional de Química Pura i Aplicada (IUPAC), per la qual s'assigna sistemàticament un número en ordre ascendent en funció dels àtoms de clor que té la molècula en qüestió i de la posició de substitució en els anells benzènics.

Cal mencionar que, si bé els compostos objecte d'estudi son productes emesos de forma no intencionada durant la combustió de matèria orgànica i no es coneixen aplicacions per a les dioxines (més enllà de les de la seva síntesi per a un ús exclusivament analític), els PCB sí que han estat produïts intencionadament des de 1930 per a una gran diversitat d'aplicacions industrials. El fet que aquestes substàncies presentin una elevada estabilitat química, resistència al calor, baixa inflamabilitat, baixa pressió de vapor i alta constant dielèctrica n'ha propiciat el seu ús en mescleres tècniques com a additius en olis de transformadors i condensadors elèctrics, fluids d'intercanvi de calor, pintures, així com en la fabricació de plàstics i paper autocopiant (Safe, 1990).

No s'entrarà a exposar en detall les diferents propietats físico-químiques dels compostos estudiats (dimensions, pressió de vapor, solubilitat, etc) donat que es tracta de compostos ben coneguts i que s'han descrit a bastament a la literatura. No obstant això, s'esmentaran les principals propietats que en determinen el seu comportament en els organismes vius i el medi ambient (US EPA, 2003):

- Elevats punts de fusió i ebullició
- baixa pressió de vapor
- baixa solubilitat en aigua
- estabilitat en medi àcid i bàsic, inclús enfront a la acció d'agents oxidants
- solubles en mitjans apolars (elevat índex de partició n-octanol/aigua)

Aquestes propietats fan de les PCDD/Fs i els PCBs unes substàncies d'una gran estabilitat tèrmica (la descomposició tèrmica de la 2,3,7,8-TCDD només succeeix a temperatures superiors als 750^o), solubles en els greixos i poc solubles en l'aigua. La seva lipofília, juntament amb la seva alta estabilitat, amb un temps de vida mitjana de 8,5 a 15 anys en l'home adult (Schechter, 2006), en facilita l'acumulació en els teixits adiposos de l'organisme. Aquesta propietat és d'especial importància si es té en compte que aquests compostos es caracteritzen també per ser altament tòxics i per tant molt persistents quan són alliberats al medi ambient i assimilats posteriorment pels organismes vius on es produeix el fenomen de bioacumulació. En efecte, aquestes propietats lipòfiles faciliten els processos de bio-magnificació a través de la cadena tròfica donant lloc a concentracions elevades d'aquests contaminants en els teixits dels organismes que es troben en els nivells més alts d'aquesta cadena (Van den Berg i col., 2006).

1.2.2. Toxicitat dels compostos tipus dioxina

Les propietats químiques de les dioxines, els furans i els bifenils policlorats els converteixen en compostos orgànics persistents, resistents a la degradació metabòlica, i com ja s'ha indicat, amb tendència a acumular-se i a biomagnificarse al llarg la cadena tròfica. A més, els estudis toxicològics indiquen que la seva presència en els organismes és particularment nociva si es té en compte que un subconjunt d'aquests compostos presenten efectes altament tòxics degut principalment a la seva interacció amb el receptor Ahr (receptor de hidrocarbur d'aril). Es tracta concretament, en el cas de les dioxines i els furans, dels 17 congeners clorosubstituïts en les posicions 2, 3, 7 i 8 (10 PCDFs i 7 PCDDs) i en el cas dels bifenils policlorats, 12 congeners (quatre coplanars i vuit mono-orto substituïts). La comunitat científica empra sovint la

denominació de 'compostos tipus dioxina' (CTDs) per a referir-se a aquest subconjunt d'aquestes famílies de COPs, que presenten propietats toxicològiques similars i produeixen un espectre de respostes bioquímiques i tòxiques comparables en animals d'experimentació.

Mecanisme d'acció

En les cèl·lules, el nucli està protegit per una membrana que evita que les molècules exteriors penetrin i interfereixin amb l'ADN (àcid desoxiribonucleic). No obstant això, la configuració plana de les dioxines els permet penetrar la membrana cel·lular i arribar al citoplasma, on actuen amb un mecanisme similar al de les hormones, però sense el control que l'organisme estableix sobre aquestes. L'acció tòxica dels CTDs es manifesta quan aquests interaccionen amb el receptor Ahr (Safe i col., 1985; Birnbaum, 1994; Van den Berg i col., 2000). Aquest receptor és una proteïna citosòlica que es troba en els teixits de la majoria de vertebrats y presenta una gran afinitat per les dioxines y furans 2,3,7,8 clorosubstituïts, i per alguns PCB amb substitucions en les posicions no-orto (Poland i col., 1985; safe i col., 1982; safe, 1986). Un cop constituït el complex [CTD/Ah], aquest es dimeritza i migra cap a al nucli de la cèl·lula, on es lliga amb una proteïna de Arnt que actua com a transcriptor, originant canvis en la expressió d'alguns gens de l'ADN i afectant per tant a la producció d'enzims tals com el citocrom P450, que sota la inducció dels CTD, generen estradiol, una hormona potencialment genotòxica.

D'altra banda, els CTD modifiquen també la implicació del receptor Ah en la traducció i transmissió de senyals intracel·lulars, originant els efectes cutanis i hepàtics de la 2,3,7,8-TCDD. Això sembla comportar la proliferació de cèl·lules hepàtiques que podrien estar a la base de les seves propietats cancerígenes.

Vies d'exposició per als humans

Està àmpliament documentat a la literatura que la exposició als CTD en éssers humans es duu a terme essencialment per tres vies ben caracteritzades: la inhalació, el contacte dèrmic i la ingesta d'aliments (Liem i col., 1991). No obstant, de les tres vies

mencionades, les dos primeres són bastant marginals i suposen per tant un risc molt menor. En efecte, la via d'exposició respiratòria representa aproximadament un 5% de la contaminació. De fet, la baixa volatilitat de les dioxines (amb una pressió de vapor de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-7}$ Pa per a la 2,3,7,8-TCDD), fa que aquestes tinguin tendència a associar-se amb les partícules en suspensió. A més, la dioxina és clorada, i quan més baixa és la seva pressió de vapor més gran és la seva tendència a depositar-se sobre les partícules (Chao i col., 2004).

Per tant els CTD presents en l'atmosfera acaben depositant-se sobre els vegetals i sobre el sòl, en el qual aquests compostos no migren amb facilitat. Per exemple, després de l'accident de Seveso, el 90% de les dioxines es trobaven en els primers 8 centímetres de profunditat (Pichard, 2006). A més, les dioxines no són absorbides per les arrels, entenent-se per tant que la contaminació dels vegetals té lloc per deposició atmosfèrica.

Aquests vegetals formen part de la alimentació dels animals herbívors (aus, bovins, ovins, etc) que ingereixen els CTD i els emmagatzemen en els teixits adiposos. Donat que la eliminació d'aquests compostos en l'organisme és molt baixa, aquests es concentren en la cadena alimentària, fent que més del 90% de la contaminació en éssers humans sigui deguda a la ingesta d'aliments, especialment per la ingesta de greixos animals (carn, peixos, ous, productes lactis...) (Malisch, 2000; Kiviranta i col., 2001). Aquest fet explica que la normativa desplegada per a la prevenció de la salut de la població s'hagi focalitzat en bona part a exigir un control del contingut en CTD en els aliments destinats a consum humà o animal. En aquest aspecte, els animals salvatges o en llibertat, acostumen a presentar nivells més elevats, donat que la seva alimentació es troba més exposada a la contaminació ambiental, dipositada en els sòls o l'aigua on viuen. Encara que els animals de granja o piscifactoria, alimentats amb pinsos, tenen una alimentació més homogènia i segura (si se'n realitza els controls addients), són més vulnerables a la complexitat dels entramats agroalimentaris, on esporàdicament apareixen casos puntuals de contaminació per males praxis que suposen la introducció en la cadena de subproductes contaminats, amb conseqüències desastroses com la presència de nivells de CTD en els animals afectats molt superiors als nivells regulats.

En aquest sentit, diferents estudis confirmen que la principal ruta d'exposició dels animals de granja als CTD prové en major part dels pinsos utilitzats i de la deposició a partir de fonts difuses (EC, 2000; Ábalos i col.,2008).

Factors d'equivalència tòxica

Quan s'analitza el contingut de compostos tipus dioxina en una mostra real, s'hi troba una barreja dels diferents isòmers tòxics i no tòxics. Dels 210 congèneres de PCDD i PCDF existents, només els 17 que contenen àtoms de clor en les posicions 2,3,7 i 8, mostren propietats tòxiques. D'altra banda, els primers estudis toxicològics van concloure que aquestes dioxines y furans presenten diferents nivells de toxicitat, sent la TCDD la més tòxica i la resta en menor grau. Donat que el que interessa és conèixer la toxicitat que aporta cadascuna d'elles a la mostra total, el Ministeri de Medi Ambient de Ontario, Canadà, va proposar per primera vegada l'any 1984 l'ús de Factors tòxics d'equivalència (OME, 1984). Aquesta metodologia es basa en dos fets probats:

- Els compostos que es troben clorosubstituïts en les posicions 2,3,7 i 8 presenten, de forma qualitativa, un mecanisme d'acció idèntic (la unió amb el receptor AhR), tot i que la potència tòxica pot variar d'uns compostos a altres.
- La resposta té caràcter additiu quan ens trobem amb barreges d'aquestes substàncies.

Per tant, la potència toxicològica de cada congènere s'expressa com un TEF (Factor d'equivalència tòxica), el valor del qual és la expressió de la toxicitat relativa d'aquest congènere comparat amb la del congènere més tòxic, la 2,3,7,8-TCDD, al qual s'assigna el valor 1. Aquesta aproximació permet estimar la toxicitat total o Quantitat d'Equivalent Tòxic (TEQ) d'una mostra real en la que es troben presents una barreja dels compostos tòxics, multiplicant la concentració de cada congènere pel seu corresponent TEF i sumant tots els TEQs calculats per als compostos presents en la mostra., segons la següent fórmula:

$$TEQ_{mostra} = \sum \{ TEF_i * [2,3,7,8-PCDD/F]_i \}$$

A la Taula 1.2 s'inclouen els diferents factors associats a cada congènere, on s'observa que aquests poden diferir lleugerament en funció de l'organisme que el proposa, o de l'any de publicació, donat que aquests valors es revisen al llarg del temps.

Taula 1.2. Factors d'equivalència tòxica internacionals proposats per la OTAN (I-TEF) (NATO, 1988a i b) i per la Organització Mundial de la Salut (WHO-TEF) (Van den Berg i col., 1988; Van den Berg i col., 2006).

GRUP DE CONGENERE	NOM DEL CONGENER	I-TEF (1988)	OMS-TEF (1998)	OMS-TEF (2005)
PCDFs	2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,03
	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
	OCDF	0,001	0,0001	0,0003
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	1	1	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
	OCDD	0,001	0,0001	0,0003
PCB coplanars	3,3',4,4'-TCB (IUPAC #77)	-	0,0001	0,0001
	3,4,4',5'-TCB (IUPAC #81)		0,0001	0,0003
	3,3',4,4',5'-PeCB (IUPAC #126)		0,1	0,01
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (IUPAC #169)		0,01	0,03
PCB mono-orto	2,3,3',4,4'-PeCB (IUPAC #105)		0,0001	0,00003
	2,3,4,4',5'-PeCB (IUPAC #114)		0,0005	0,00003
	2,3',4,4',5'-PeCB (IUPAC #118)		0,0001	0,00003
	2',3,4,4',5'-PeCB (IUPAC #123)		0,0001	0,00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (IUPAC #156)		0,0005	0,00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (IUPAC #157)		0,0005	0,00003
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (IUPAC #167)		0,00001	0,00003
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (IUPAC #189)		0,0001	0,00003

El citat estudi conclou que les recomanacions de les condicions mediambientals adequades per a protegir la població de la exposició als compostos tipus dioxina, s'han de basar en el concepte d'equivalència tòxica, prenent com a referència la TCDD, atès que és el compost més tòxic. Aquesta recomanació es basa en les evidències científiques que indiquen que els CTD estan relacionats estructuralment i actuen a nivell cel·lular mitjançant un mecanisme similar desencadenant respostes biotòxicològiques anàlogues (Haws i col., 2006).

Cal remarcar també, que l'aproximació mitjançant l'ús de factors d'equivalència tòxics per a avaluar la toxicitat global d'una mostra que conté una barreja de compostos similars s'ha emprat per altres contaminants, tals com les dioxines bromades (PBDD/Fs), o els naftalens policlorats (PCNs) (Hornung, 1996; Hanberg i col., 1990; Blankenship, 2000).

1.2.3. Contaminacions o accidents històrics

Una breu revisió de diferents episodis de contaminació o accidents succeïts en la història pot ser esclaridor a l'hora d'entendre els riscos associats a certes activitats o les vies de contaminació més vulnerables en les que s'han de focalitzar els esforços de les mesures de prevenció i control.

Els primers efectes nocius relacionats amb els CTD es van observar l'any 1949 a la planta química de Monsanto a Virginia, dedicada a la fabricació de 2,4,5-triclorofenol (2,4,5-T), on els treballadors van manifestar afeccions cutànies com èczemes a la pell, debilitat, irritabilitat i nerviosisme. No obstant, no va ser fins l'any 1957 que es va relacionar la aparició d'aquests símptomes amb la exposició dels treballadors a les dioxines.

L'episodi de contaminació més conegut és sens dubte el relacionat amb la Guerra del Vietnam i l'ús indiscriminat que s'hi va dur a terme de grans quantitats d'un producte exfoliant anomenat 'gas taronja'. S'estima que es van usar 91.000 tones d'aquest herbicida en un milió d'hectàrees dispersant un total de 170 kg de 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), un dels ingredients presents a la fórmula a part de 2,4,5-T i àcid 2,4-diclorofenoxiacètic (2,4-D). Com a conseqüència d'això, tant la població de la zona com els soldats nord-americans que van estar exposats a l'agent

taronja van mostrar diferents simptomatologies y patologies que encara perduren avui dia com avortaments espontanis, malformacions fetals, intoxicacions, cloracné, etc (Catlin, 2003; Stellman i col., 2004, Sawerysyn i col., 2006).

El continent europeu també ha patit diferents accidents. A Seveso (Itàlia), la explosió el 10 de juliol de 1976 d'un reactor degut a una errada en el control d'una reacció exotèrmica en una fàbrica de 2,4,5-T va ocasionar la dispersió de 1 a 5 kg de TCDD en un radi de 6 km. L'accident va suposar la mort de 73.000 animals domèstics, així com la destrucció vegetal i la aparició de nombroses simptomatologies en la població afectada, com per exemple lesions cutànies, cloracné o problemes hepàtics (Fortunati, 1985; Mocrelli, 2001). Val a dir que aquest famós accident va donar nom posteriorment a diverses directives relatives als riscos d'accidents greus en certes activitats industrials (Directiva 823/501/CE, Directiva 96/82/CE i Directiva 2003/105/CE: respectivament Directives Seveso I, II i III).

Cal remarcar però que, al llarg de la història, els accidents relacionats amb els CTD han anat canviant de tipologia, i si bé en un principi els accidents eren majoritàriament originats per contaminacions procedents d'accidents industrials com el de Seveso, o de la dispersió de grans quantitats de dioxines en una zona geogràfica com al Vietnam, aquests han manifestat una tendència a la baixa degut a la prohibició de l'ús dels PCBs per a usos industrials. En canvi, han augmentat els casos de contaminacions degut principalment a males pràctiques o accidents en la manipulació de subproductes contaminats que han acabat durant el procés de fabricació introduint-se en l'aliment final destinat a consum humà o animal.

Tenint en compte que la 'ingesta' és la principal via d'exposició a aquests contaminants, la legislació destinada a protegir la salut humana dels COPs s'ha centrat fonamentalment en evitar la seva presència en el medi ambient, però sobretot en controlar els nivells en la alimentació humana i animal. Això ha fet que s'incrementés el control i les analítiques de control en aquest camp i conseqüentment també, el nombre de casos de contaminacions accidentals detectades. Es poden citar com exemples el cas de contaminació a Bèlgica l'any 1999 de pinsos per a alimentació animal que va acabar afectant a animals de 2500 granges (Van Larebeke i col., 2001),

entre ells alguns pollastres que van mostrar nivells de contingut en dioxines fins a 100 vegades superiors a la concentració permesa (Covaci i col., 2002).

Un altre episodi de contaminació a Europa va tenir lloc a Irlanda l'any 2008, on es va detectar carn i productes derivats de carn de porc amb nivells de PCDD/F i dl-PCBs que superaven entre 100 i 200 cops el límit màxim permès, l'origen del qual provenia de l'ús d'un pinso contaminat que va ser distribuït a gran quantitat de granges.

Cal tenir present que, tret dels casos en què es tracta de contaminacions accidentals, els nivells de CTD presents en els éssers vius, no és més que la expressió, potenciada per la característica lipofílica i els processos de biomagnificació en la cadena tròfica, de les concentracions a les que es troben presents aquests contaminants en el medi ambient. En aquest sentit, és primordial tenir un bon coneixement de quines són les fonts d'emissió més importants, per tal d'aconseguir reconduir els esforços cap a una reducció en aquests sectors que desemboqui en una efectiva disminució en els nivells ambientals.

1.3. Marc normatiu relatiu a les emissions de dioxines

El potencial efecte nociu de la presència de CTD sobre la salut humana i el medi ambient ha portat les autoritats a adoptar mesures per a la protecció de la població tant a nivell global mitjançant convenis internacionals, com a nivell comunitari i local mitjançant disposicions legislatives basades principalment en tres línies estratègiques.

La primera i més immediata correspon a la prohibició de fabricar i utilitzar PCBs en aplicacions industrials quan, als anys 70, els primers estudis toxicològics varen constatar els efectes nocius que aquests tenien per a la salut humana i el medi ambient. El 1976 van aparèixer les primeres normatives prohibint la fabricació, processat i distribució de PCBs amb la "Acta de Control de Substàncies Tòxiques" a Estats Units o la Directiva 76/769/CE a Europa. Després de la dràstica reducció en la seva producció i ús, la majoria de les normatives van prioritzar a partir dels anys 90 la correcta gestió i disposició dels residus de PCBs generats (Directiva 96/59/CEE relativa a la eliminació de policlorobifenils (PCBs) i dels policloroterfenils (PCTs).

La segona línia la constitueix la normativa relativa al control i prevenció del contingut en dioxines en aliments, tant destinats a consum humà com a consum animal i dels seus additius. La àmplia gama de disposicions legislatives relacionada amb el contingut màxim de CTD en la indústria alimentaria pretén no només establir un control sobre els nivells de fons d'aquests contaminants en la dieta, sinó també establir eines per a un control sistemàtic que permeti detectar possibles casos de contaminacions accidentals.

Finalment, la tercera línia estratègica concerneix les disposicions legislatives que tenen per objectiu controlar i limitar les emissions al medi ambient dels CTD procedents de les fonts antropogèniques, bàsicament dels diversos processos tèrmics (incineració, co-incineració, metal·lúrgiques, etc).

A continuació s'inclou un breu resum dels principals textos legislatius relatius a les emissions de CTD.

1.3.1. El protocol de Aarhus

Adoptat l'any 1998 en el marc del Conveni de Ginebra sobre contaminació transfronterera a llarga distància, el Protocol de Aarhus sobre COPs té com a principal objectiu promoure el control, la reducció i/o eliminació de les emissions de 16 d'aquestes substàncies (onze pesticides, dos productes químics industrials i tres contaminants de producció no intencionada, entre els quals es troben les dioxines i els furans i els PCBs). El protocol prohibeix la producció i ús d'alguns productes (aldrina, clordà, clordecona, dieldrina, endrina, hexabromobifenil, mirex i toxafè) mentre d'altres en canvi estan subjectes a una prohibició paulatina (DDT, heptaclor, hexaclorbenzè) o a una severa restricció (DDT, HCH i els PCBs). També es marca com a objectiu la reducció de les emissions no intencionades de dioxines, furans, PAHs i hexaclorbenzè (HCB) als països signataris a nivells inferiors als de l'any 1990 i suggereix per primera vegada valors límit específics per als processos de incineració de residus municipals (0,1 ng TEQ/Nm³), perillosos (0,2 ng TEQ/Nm³) i residus hospitalaris (0,5 ng TEQ/Nm³). Al mateix temps, es publica una guia de les millors tècniques disponibles (BAT) per sectors industrials que estableix també les bones pràctiques per a la minimització de les emissions de COPs procedents de fonts estacionàries.

L'any 2009, les parts signants del protocol van adoptar noves decisions que van suposar la inclusió de noves substàncies (hexachlorbutadiè, octabromodifenileter, pentachlorbenzè, pentabromodifenileter, perfluorooctasulfats, naftalens policlorats i parafines clorades de cadena curta). A més, es van actualitzar els nivells límit d'emissió establerts per a les plantes ja regulades a $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ i incloure un nou límit de $0,5 \text{ ng TEQ/Nm}^3$ per a les plantes de sinterització i producció secundària d'acer. Al mateix temps es va publicar una versió actualitzada de la guia per a la aplicació de les MTD en els diferents sectors industrials.

1.3.2. El Conveni d'Estocolm i el Reglament 850/2004

El conveni d'Estocolm, signat per més de 90 països al mes de maig de l'any 2001, neix en el marc del Programa de les Nacions Unides per al Medi Ambient i sorgeix de la constatació per part de nombrosos governs de la necessitat de trobar acords internacionals per reduir les emissions de COPs. El seu principal objectiu és eliminar o restringir la producció i ús de tots els COPs produïts intencionadament (productes químics i pesticides) així com promoure la reducció de les emissions dels COPs produïts de forma no intencionada (hexaclorbenzè, pentaclorbenzè, PCDD/F i PCB). Per a aconseguir aquest efecte comuna, en el seu article cinquè, a la elaboració d'inventaris d'emissions que permetin avaluar quines són les fonts de producció majoritàries i també promou l'ús de les millors tècniques disponibles (BAT) i les millors pràctiques mediambientals (BEP) en les noves instal·lacions.

El 20 de maig de 2004 entra en vigor als països de la UE el Reglament 850/2004 sobre COPs, amb l'objectiu principal d'establir un marc jurídic comú que respongui a les disposicions del Conveni d'Estocolm i del Protocol de Aarhus de 1979. L'esmentat reglament estableix, tal com recomana el Conveni, la obligatorietat d'elaborar plans nacionals d'aplicació, que incloguin pel que fa a les substàncies emeses de forma no intencionada, la realització d'inventaris d'emissions a l'atmosfera, a les aigües i als sòls de les substàncies incloses en l'Annex III (dioxines, furans, PCB, HCB i HAP). El reglament 757/2010 incorpora a aquesta llista de substàncies el PeCB.

1.3.3. Directiva 2000/76/CE

Des que l'any 1977, Olie i col·laboradors van descobrir el vincle de les dioxines amb els processos tèrmics, més concretament en una incineradora, la successió d'estudis en aquest sector va fer palès que les incineradores de residus sòlids urbans, hospitalaris o industrials han estat les principals fonts d'emissió de compostos organoclorats a la atmosfera (Rappe, 1994). D'aquests estudis se'n va concloure que la millor forma de minimitzar les emissions de CTD era mitjançant dos vies: el control de certs paràmetres durant la combustió, i el posterior tractament dels gasos abans de la seva emissió.

Com a conseqüència d'aquesta constatació es van intensificar les investigacions per optimitzar les condicions d'incineració de forma a minimitzar les emissions d'aquests compostos. La experiència adquirida va donar lloc a la aparició de les primeres directives que establien els requisits mínims de les condicions de funcionament de les incineradores. Les primeres directives relatives a la prevenció i reducció de la contaminació atmosfèrica procedent de les instal·lacions de incineració de residus municipals (89/369/CEE i 89/429/CEE) i de residus perillosos (94/67/CEE) van contribuir a la reducció i control de les emissions d'aquestes instal·lacions. No obstant, era necessari harmonitzar la legislació englobant conjuntament la incineració de residus municipals, la incineració de residus perillosos i la co-incineració en una sola directiva que a més, permetés adoptar mesures més estrictes. En aquest sentit, la Directiva 2000/76/CE s'adreça a les emissions dels contaminants "clàssics" (partícules, metalls, gasos àcids, COV...) i concerneix més particularment les emissions d'òxids de nitrògen (NOx) i PCDD/F. Més concretament estableix el límit d'emissió de dioxines a $0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$, i defineix les condicions de combustió a més de 850°C (ó 1100°C en el cas de residus perillosos amb més d'un 1% de clor), amb una concentració d'oxigen de 11% i durant un temps mínim de 2 segons.

La directiva estableix que les emissions han de ser controlades mitjançant un programa de vigilància i les mesures de dioxines (captació i anàlisi) han de ser efectuades per un organisme acreditat per la Entitat Nacional d'Acreditació (ENAC) per a l'aplicació de la Norma EN-1948:2006.

1.3.4. Directiva sobre emissions industrials (2010/75/CE)

La Directiva 2010/75/UE sobre emissions industrials, aprovada pel consell de Ministres de la Unió Europea el 8 de novembre de 2011, reemplaça i enforteix la Directiva 96/61/CE ó directiva "IPPC" (Integrated Pollution Prevention and Control). Aquesta nova directiva té per objectiu la homogeneïtzació en un sol text de la legislació europea relativa a les emissions de les grans instal·lacions industrials de combustió. Amb el principi de prevenció de la contaminació com a premissa, s'obliga als operadors a emprar les millors tècniques disponibles i respectar els valors límits associats a cada tecnologia per tal de concedir-los els drets d'exploració.

1.4. Fonts d'emissió

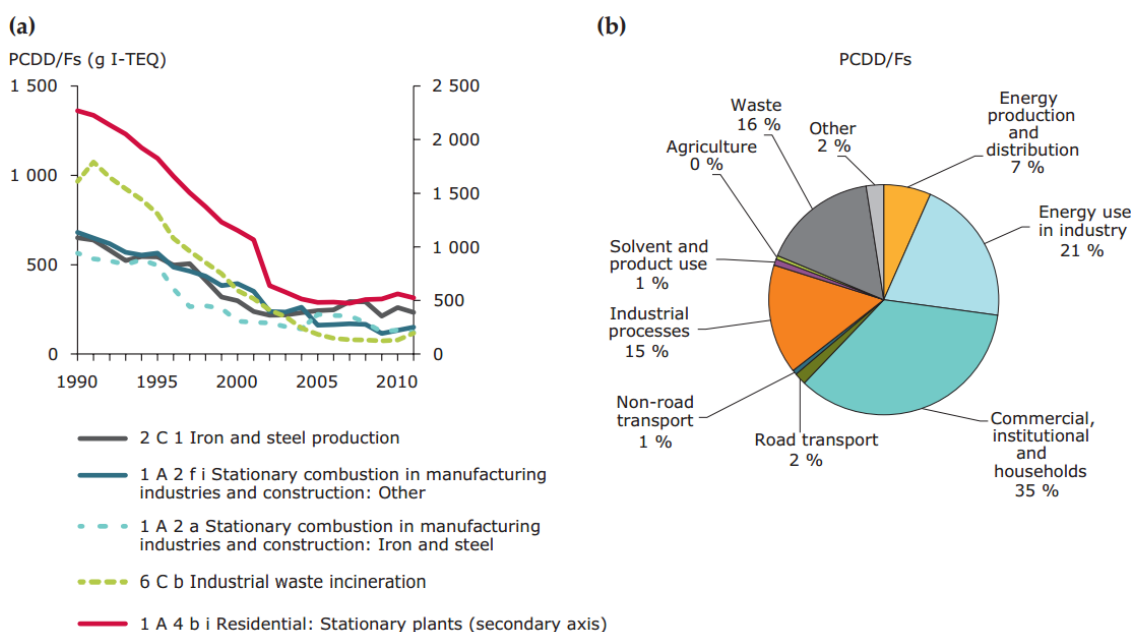
Les fonts d'emissió de CTDs han estat abastament descrites, repertoriades en diferents inventaris i classificades segons diferents criteris (fonts antropogèniques o naturals, fonts primàries i secundàries, etc). La font d'emissió més estudiada i documentada a la literatura en la que s'ha identificat de forma significativa la presència de CTD és la que formen les emissions atmosfèriques procedents de fonts estacionàries relacionades amb processos tèrmics. En aquesta tesi ens centrarem en l'estudi de les fonts d'emissió procedents de fonts estacionàries, d'una banda perquè és conegut que la gestió dels contaminants emesos un cop aquests han estat dispersats sobre l'entorn és molt complicada, i d'altra banda perquè la present tesi es centra en aprofundir en el coneixement de noves tecnologies que permetin una millor detecció, coneixement i quantificació d'aquestes emissions a l'atmosfera.

Entre els diferents processos tèrmics existents, el sector de la incineració de residus ha estat el que des d'un principi s'ha estudiat amb més deteniment, donat que va ser en aquest tipus de planta on es va descobrir la relació entre incineració i emissió de dioxines. En aquest sentit, les primeres normatives es van dirigir principalment a aquest sector, pioner en l'ús de mesures de tractament específicament destinades a la reducció de les emissions de COPs de forma generalitzada (principalment amb la millora de les condicions en el procés de combustió i amb l'ús de mesures per a minimitzar els COPs dels corrents gasosos mitjançant per exemple, la addició

d'adsorbents com el carbó actiu, coc de lignit o l'ús de catalitzadors). Això explica que en la primera fase de l'Inventari Europeu d'Emissions de Dioxines, corresponent als anys 1993-1995 les emissions de les incineradores de residus sòlids urbans resultessin ser el contribuent majoritari sobre el total de les emissions, però que en la segona fase que engloba resultats fins l'any 2004, aquest sector de la incineració de residus municipals quedés relegat per altres sectors com per exemple la sinterització de minerals ferris (Quass i col., 2004).

Els inventaris d'emissions promoguts tant en el marc del protocol de Aarhus, com del conveni d'Estocolm, pretenen entre d'altres servir de base per a detectar les fonts d'emissió de COPs predominants i poder així redirigir els esforços cap a la reducció d'aquests en els sectors on sigui més efectiva. La revisió de dades més recent correspon al darrer recull d'inventaris nacionals realitzat en el marc del Conveni de Ginebra sobre contaminació transfronterera a llarga distància, amb un recull dels diferents inventaris nacionals a Europa fins l'any 2011, els resultats els quals es mostren resumidament a la figura 1.2.

Fig 1.2. Emissions de PCDD/Fs a EU-27: (a) tendència de les emissions de PCDD/F de les cinc categories més importants, 1990-2011; (b) contribució de les emissions per grup sectorial, 2011. (EEA, 2011)



En aquesta última revisió s'hi constata que les principals categories per a les emissions de PCDD/Fs són les fonts estacionàries residencials i la producció d'acer i ferro, responsables totes dues del 46% del total de les emissions de PCDD/Fs. També s'observa que entre les cinc primeres categories principals, les reduccions més importants entre 1990 i 2011 s'han produït en la cinquena categoria 'incineració de residus industrials' (-87%). La quarta categoria principal 'Fonts estacionàries en la indústria i construcció: ferro i acer' (-78%) i la tercera categoria principal 'combustió estacionària manufacturera industrial i construcció' (-78%) també mostren una important reducció de les seves emissions.

Cal tenir present però, que les dades amb les que es confeccionen els inventaris provenen en gran part d'estimacions obtingudes mitjançant la multiplicació de factors d'emissió sectorials per la producció associada a cada activitat (aproximació "top-down"). En alguns casos, quan es disposa de resultats provinents de mesures reals de captacions en xemeneia s'empra la aproximació "bottom-up" complementant els inventaris amb les dades d'emissió de les plantes industrials particulars. Qualsevol de les dues aproximacions comporta un marge considerable d'error. D'una part els factors d'emissió s'apliquen per sectors d'activitat quan ja hi ha evidències que, per en una mateixa activitat concreta, les emissions de cada planta en particular pot variar considerablement en funció de molts factors (menú del forn, condicions de combustió, rentat de gasos, etc). D'altra banda, també en el millor dels casos, quan es tracta de mesures reals d'una planta en particular, aquestes solen provenir de captacions de 6 a 8 hores, i tenen per tant una representativitat limitada. En aquest sentit, la contribució a la millora de la qualitat de les dades d'emissions que pot aportar l'ús generalitzat de captadors en continu, permanentment instal·lats a la xemeneia, pot jugar un paper fonamental a la hora d'actualitzar els inventaris i re definir millor l'estat actual de les emissions de les diferents fonts d'emissió.

1.5. Anàlisi de dioxines, furans i PCBs en emissions a l'atmosfera

Les etapes fonamentals que defineixen la determinació de dioxines i furans en una matriu genèrica conformen un esquema adreçat a l'anàlisi de compostos orgànics presents a nivells traça. En el cas concret de les determinacions en fonts d'emissió estacionàries es requereix un mostreig representatiu a la xemeneia per a recol·lectar un volum suficient de mostra que en permeti la posterior detecció mitjançant un mètode d'anàlisi suficientment sensible, selectiu i robust. Existeixen actualment dos normes de referència que responen a aquests requisits, la Norma Europea EN-1948 i la norma americana US EPA 23 (EPA, 1985). Ambdues normes, pràcticament equivalents, es basen en la recol·lecció isocinètica de la mostra en la xemeneia mitjançant una sonda manual en un mostreig puntual de unes 6-8 hores i la posterior determinació en el laboratori del contingut de PCDD/Fs i dl-PCBs en els medis de mostreig mitjançant cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de gasos d'alta resolució.

D'altra banda, des que han aparegut en els darrers anys sistemes capaços de mostrejar els gasos a la xemeneia de forma ininterrompuda durant períodes més llargs de temps, ha sorgit la necessitat d'adequar les metodologies analítiques existents als nous tipus de mostra, un dels principals objectius d'aquesta tesi. A continuació s'exposa un resum de la evolució més recent de la Norma Europea, i el seu estat actual.

1.5.1. La Norma EN1948 i la seva evolució

La Directiva Europea 2000/76/CE menciona que el mostreig i la determinació del contingut en dioxines en fonts d'emissió han de ser efectuats conforme a la Norma Europea proposada pel Comitè Europeu de Normalització (CEN). En aquest sentit, la Norma Europea EN-1948 és la norma de referència a Europa per a les determinacions de dioxines i furans en fonts d'emissió estacionàries.

Adoptada pel Comitè Europeu de Normalització (CEN) l'any 1996, aquesta norma es va dissenyar en un principi per a la determinació en xemeneies de concentracions de

dioxines pròximes als nivells legislats de 0,1 ng TEQ/Nm³ i es dividia originàriament en 3 parts: el “mostreig”, la “extracció i purificació” i la “identificació i quantificació”.

Després d’una dècada durant la qual aquesta norma ha servit de referència per a les mesures realitzades en les xemeneies de diferents sectors industrials i havent-ne recollit les experiències obtingudes, l’any 2006 ha estat actualitzada després d’una revisió de les parts 1, 2 i 3. Més tard, a mida que la investigació en el camp dels CTD ha revelat que els PCB també actuen de forma similar a les dioxines, s’ha ampliat la norma amb l’afegit d’una part 4 dedicada exclusivament a la descripció de les pautes per al mostreig i determinació, conjuntament amb les dioxines, dels PCBs tipus dioxina.

A Espanya, aquesta norma ha estat transcrita en norma AENOR anomenada “Emisiones estacionarias – Determinación de la concentración másica de PCDD/PCDF y PCB similares a dioxinas” sota la referència UNE-EN 1948, i consta de les següents parts:

- Part 1 (UNE-EN 1948-1): Muestreo de PCDD/PCDF (Febrer 2007)
- Part 2 (UNE-EN 1948-2): Extracción y purificación de PCDD/PCDF (Febrer 2007)
- Part 3 (UNE-EN 1948-3): Identificación y cuantificación de PCDD/PCDF (Febrer 2007)
- Part 4 (UNE-EN 1948-4): Muestreo y análisis de PCB de tipo dioxinas

La evolució d’aquesta Norma no obstant no cessa amb aquesta inclusió de la part 4. El CEN va encarregar l’any 2008 al seu grup de treball N^o 264 la redacció de la part 5 de la Norma on es determinin les condicions per a la determinació de PCDD/F i dl-PCBs mitjançant l’ús de captadors en continu.

1.5.2. Captació en continu de COPs

Actualment, la Directiva 2000/76/CE sobre incineració de residus remet, per a la mesura de les emissions de PCDD/Fs i dl-PCBs, a la Norma Europea EN-1948, basada principalment en la presa de mostres puntuals (durant un temps mínim de 6 hores) en xemeneia mitjançant una sonda manual, i el posterior tractament de la mostra al laboratori i determinació de la concentració dels contaminants objecte d’estudi. No obstant, la mateixa Directiva especifica en el seu article onzè que, “en quan es disposi en la Comunitat de tècniques de mesura adequades, la Comissió [...] decidirà a partir de quina data s’hauran d’efectuar les mesures en continu dels metalls pesants,

dioxines i els furans conforme a lo dispost en l'Annex III". Així doncs, donat que encara no existeix avui dia una tècnica que permeti la determinació de la quantitat de CTD presents a la xemeneia en temps real, la evolució cap a una millor avaluació de les emissions totals d'un procés passa per augmentar la representativitat de la mostra fent coincidir el període de mostreig amb el temps total de funcionament de la planta.

En aquest sentit, es disposa actualment de sistemes capaços de recol·lectar la mostra isocinèticament durant llargs períodes de temps (vàries setmanes) i per tant de integrar el resultat d'una mostra sobre un període més extens. Tot i que la part 5 de la Norma no està encara publicada, són nombrosos els països que han adoptat en la seva legislació la obligatorietat de les plantes incineradores d'equipar-se amb aquests equips i realitzar un seguiment de les seves emissions en semi-continu (captació en continu i posterior determinació en laboratori). És el cas de Bèlgica (des de l'any 2000), de França (2011) o de la regió de la Lombardia a Itàlia (Horie i col., 2007). És per tant de gran interès aprofundir en l'estudi de la metodologia analítica adequada per a l'anàlisi de les mostres procedents d'aquests captadors en continu, i d'avançar en la experiència amb aquestes tècniques en el nostre país.

En aquesta tesis, s'exposen les experiències que s'ha endegat al respecte amb la instal·lació de captadors en diferents sectors, fent especial èmfasi en els treballs duts a terme per a la correcta gestió dels equips, la adaptació de la metodologia emprada en les mostres d'emissions per al tractament d'aquestes mostres concretes, i la exposició dels resultats derivada dels diferents casos pràctics que s'han dut a terme.

CAPÍTOL 2

*Metodologia analítica per a la determinació de PCDD/F i
dl-PCBs en emissions estacionàries mitjançant l'ús de
captadors en continu.*

2. Metodologia analítica per a la determinació de PCDD/F i dl-PCBs en fonts d'emissió estacionàries mitjançant l'ús de captadors en continu

En aquest capítol es descriu la metodologia analítica emprada en la determinació de la concentració de CTD en efluent gasos, posant especial èmfasi en les mostres procedents de captadors en continu permanentment instal·lats a la xemeneia. En primer lloc s'exposen els antecedents que han permès la evolució d'aquestes metodologies, per tal de donar resposta a les necessitats analítiques d'aquest tipus de mostres. Es descriuen a continuació els aspectes més rellevants de la presa de mostra tant pel que fa al mètode manual de mostreig com per als mostreigs en continu mitjançant equips automàtics. Tot seguit, es presenten les modificacions que han permès adequar la metodologia, ja establerta per a mostres procedents de captacions manuals (6 a 8 hores), a l'anàlisi d'aquestes noves mostres procedents de captacions en continu. S'inclou també la validació del mètode i la obtenció dels paràmetres de qualitat de la metodologia aplicada a aquest tipus de matriu. Finalment, es presenten els resultats obtinguts en utilitzar una de les alternatives més actuals a la metodologia clàssica basada en l'ús d'espectròmetres de masses de sector magnètic d'alta resolució i que consisteix en l'ús d'analitzadors amb triple quadrupol.

2.1. Antecedents

L'anàlisi de PCDD/Fs i dl-PCBs tipus dioxina en emissions atmosfèriques, suposa la determinació de quantitats de l'ordre de nanograms per m³ de gas d'una barreja de compostos químics molt similars entre ells en presència d'altres famílies de compostos interferents presents a concentracions molt superiors. Per tant, és necessari utilitzar tècniques complexes que permetin detectar a la vegada de forma selectiva i suficientment sensible els compostos objecte d'estudi. Selectivitat i sensibilitat són dos paràmetres intrínsecament relacionats en les tècniques utilitzades en l'anàlisi d'aquests contaminants que han evolucionat espectacularment al llarg dels darrers anys.

Els primers mètodes analítics, que es van utilitzar per a la determinació d'aquests compostos en productes industrials van aparèixer els anys 70 (Vos i cols., 1970; Buser i cols., 1976). L'any 1977, Olie i cols. van desenvolupar el mètode que va permetre detectar la presència de PCDD/Fs en cendres volants procedents de processos de incineració. Aquesta descoberta, que va evidenciar la relació entre els processos de combustió i l'emissió a l'atmosfera d'aquests compostos, va suposar el principi d'una gran activitat científica dirigida a conèixer els processos de formació, les principals fonts i les seves característiques toxicològiques (Karasek i cols., 1986; Fiedler, 2003). Al mateix temps, va suposar el desplegament d'instruments legals i metodologies oficials destinats a un exhaustiu control mediambiental i a la reducció de les emissions (UNEP, 1999; Directiva 2000/76/CE; EPA Method 1613; EN-1948, 2006). Aquest desplegament de recursos en el camp de l'anàlisi d'aquests compostos va fer evolucionar les primeres metodologies analítiques basades en la instrumentació disponible en aquell moment i que per tant presentaven certes limitacions. Per citar alguns exemples, tot i que ja es disposava dels primers espectròmetres de masses d'alta resolució, aquests mancaven de tractament informàtic de la informació, l'acoblament GC/MS es trobava en els seus inicis, s'empraven columnes reblertes i les columnes capil·lars només començaven a ser desenvolupades, etc. Un altre aspecte a considerar és que al principi no es disposava de barreges de compostos marcats isotòpicament que permetessin una correcta assignació de l'ordre d'elució dels diferents congèneres.

Avui dia existeixen barreges de compostos marcats isotòpicament per a l'anàlisi d'una gran quantitat de contaminants orgànics persistents (PCDD/Fs, PCBs, PBDD/Fs, HCB, HCH...). La disponibilitat d'aquests patrons, que són emprats d'una banda per al calibratge del sistema GC-HRMS i la posterior quantificació pel mètode de la dilució isotòpica, i d'una altra per a la verificació de les recuperacions en les diferents etapes del procés analític (mostreig, extracció, purificació/fraccionament) ha suposat una millora considerable de la qualitat dels anàlisis (Van Bavel i Abad, 2008).

Són precisament aquests avenços experimentats en diferents camps els que han facilitat l'establiment i consolidació de nombrosos mètodes d'anàlisi normalitzats i

reconeguts internacionalment (EPA-1613, EPA-23, EN-1948, TO-9A). Aquests han permès donar resposta a una creixent demanda de les determinacions de CTD en una àmplia gama de matrius. Aquestes matrius objecte d'estudi van tenir relació, en un principi, amb les emissions de fonts estacionàries (mostres d'emissions industrials, cendres volants) i amb l'estudi del seu impacte sobre el medi (mostres de sòls, vegetació i aire ambient) o sobre la població (sèrum, orina, etc) (Hu et al, 2004; Mari et al, 2007). Posteriorment aquestes metodologies s'han vist complementades per normatives que n'han concretat alguns aspectes, sobretot pel que fa a l'anàlisi de matrius relacionades amb els aliments destinats a consum animal i/o humà. Així doncs, la major part de les metodologies disponibles estan destinades a diferents tipus de matriu segons l'àmbit geogràfic d'aquestes o la administració que les empara, però totes elles tenen en comú els següents requisits indispensables (Rappe, 1987):

1. Alta sensibilitat i baixos límits de detecció. L'interval de concentracions en el qual aquests compostos manifesten el seu caràcter tòxic es troba al nivell dels pg/g, fg/m³, etc.
2. Alta selectivitat. La metodologia analítica ha de permetre una clara diferenciació en front a d'altres substàncies interferents que es presenten a nivells molt superiors.
3. Alta especificitat. La capacitat per a realitzar la discriminació específica d'aquells congèneres que es troben substituïts en les posicions 2,3,7,8 és un dels elements claus d'aquest tipus d'anàlisi.
4. Alta precisió i exactitud. La determinació d'aquestes substàncies ha d'aportar un valor de concentració que s'aproximi el màxim possible al valor real amb la menor dispersió possible.

Concretament, l'anàlisi de PCDD/F i dl-PCBs en mostres procedents de fonts d'emissió estacionàries es duu a terme generalment seguint les pautes descrites en el mètode de la EPA-23 als Estats units (EPA, 1995), la Norma EN-1948 a Europa (EN-1948-1,2,3, 2006) o la JIS K0311 al Japó (JIS, 1999). A excepció de les pautes que s'hi

descriuen per a la presa de mostra, que és característica de cada tipus de matriu a analitzar, la resta de l'esquema analític és similar al d'altres mètodes internacionalment reconeguts per a l'anàlisi de sòls, cendres, sediments, fangs, teixits, vegetals, aliments, sang, etc, com és el mètode 1613 de la EPA (EPA, 1994), de caire més genèric.

Per norma general, aquestes metodologies es basen en l'esquema analític representat en la Fig 2.1, tret de l'etapa de presa de mostra en xemeneia i de l'ús d'un patró de mostreig, característics de les anàlisis en emissions estacionàries. A grans trets, es basen en l'addició de compostos marcats isotòpicament abans de la etapa d'extracció que es duu a terme generalment en un Soxhlet o mitjançant equips d'extracció líquida pressuritzada o *Pressurized Liquid Extraction (PLE)*. Aquests últims permeten una extracció més ràpida i eficient degut a l'ús d'altres temperatures en cel·les pressuritzades (Vázquez-Roig i Picó, 2015; Van Leeuwen i de Boer, 2008; De Koning i cols., 2009; Reiner, 2010). A més, aquesta tècnica presenta l'avantatge de que és possible introduir, en la mateixa cel·la on es troba la mostra, altres adsorbents i realitzar simultàniament amb la extracció, una etapa de purificació (Do i cols., 2013). Aquesta tècnica d'extracció per PLE amb etapa de purificació simultània ha estat provada satisfactòriament en l'anàlisi tant de compostos tipus dioxina (Wiberg i cols., 2007; Martínez i cols., 2006) com d'altres contaminants orgànics persistents com per exemple els polibromodifenil éters (PBDEs) (Losada i col., 2009) o els bifenils polibromats (PBBs) (Malavia i col., 2011).

L'extracte obtingut és sotmès posteriorment a etapes de purificació i fraccionament mitjançant cromatografia d'adsorció en columnes obertes o emprant equips automàtics de gestió de fluids (Abad i cols., 2000; Focant, 2003).

La determinació final del contingut en l'extracte purificat es realitza amb un sistema de cromatografia de gasos d'alta resolució acoblada a espectrometria de masses d'alta resolució (HRGC-HRMS), que és el mètode de referència en nombroses normes internacionals per a l'anàlisi de PCDD/Fs (EPA Method 1613; European Standard EN-1948:1,2,3) i dl-PCBs (EPA Method 1668; European Standard EN-1948:4).

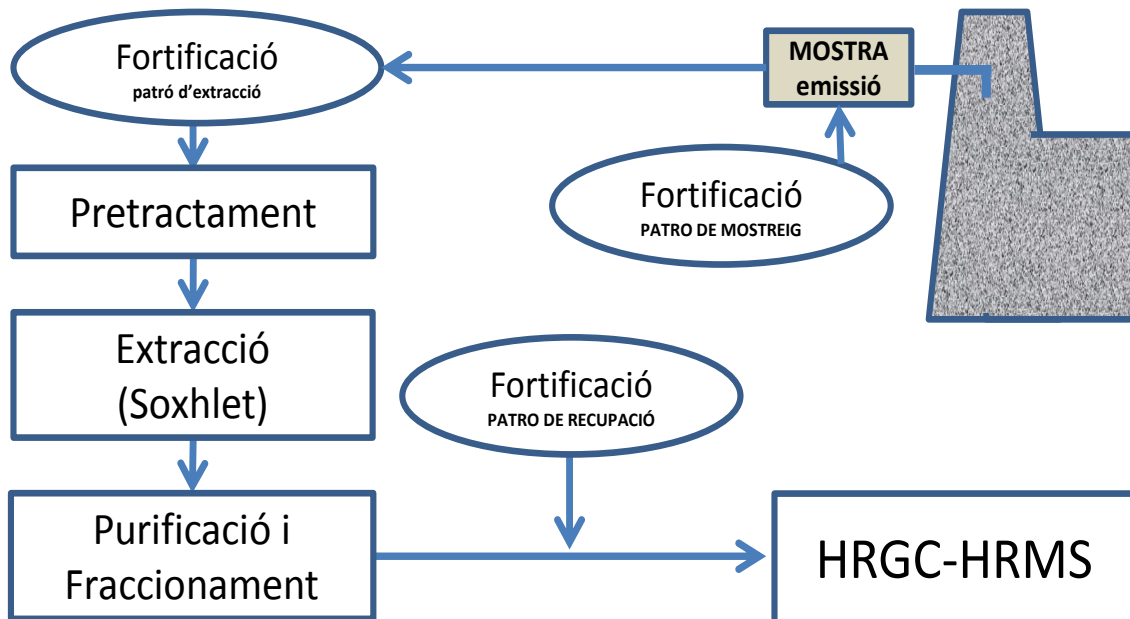


Figura 2.1. Principals etapes de la metodologia analítica per a l'anàlisi de compostos tipus dioxina en mostres d'emissions estacionàries.

L'ús d'aquesta tècnica com a referència en aquest camp es deu al fet que permet diferenciar per la seva relació massa-càrrega (m/z) tots els compostos que intervenen en l'anàlisi: tant els diferents congèneres tòxics, com els seus respectius marcats isotòpicament. D'altra banda permet, per a cada pic, la confirmació del compliment de la relació de les intensitats (relació isotòpica) entre les senyals d'ambdós ions en funció del nombre present de clors i la presència de ^{35}Cl i ^{37}Cl en una relació constant a la naturalesa.

No obstant, si bé és cert que la sensibilitat, selectivitat i especificitat característiques de la GC-HRMS n'han fet fins a l'actualitat la única tècnica reconeguda oficialment per a la determinació dels CTD, s'estan experimentant avanços molt importants en el camp dels analitzadors degut principalment al desenvolupament dels nous instruments tal i com es tracta posteriorment en l'apartat 2.5 d'aquest capítol.

2.2. Metodologia analítica

El procediment utilitzat per a la obtenció dels resultats que es presenten en aquesta tesi es basen principalment en una modificació de la Norma Europea EN-1948:1,2,3,4 que aplica a mostres d'emissió puntuals corresponents a un temps màxim de captació de 8 hores i un volum de mostra d'aproximadament 8 Nm³. La diferència fonamental de la mesura mitjançant l'ús de sistemes automàtics de captació en continu, radica doncs en la etapa de presa de mostra que es descriu a continuació de forma més àmplia, i resulta en la obtenció d'una mostra d'un contingut fins a dos ordres de magnitud superior (100 a 1000 Nm³). L'anàlisi d'aquest tipus de mostres amb un alt contingut massic en dioxines ha requerit la modificació de les diferents etapes analítiques de l'esquema convencional. Aquestes modificacions han fet necessària la posterior validació del mètode proposat i el càlcul dels nous límits de detecció i de quantificació resultants per a modificar la acreditació del Laboratori per tal d'incloure al seu abast aquest nou tipus de mostra.

Els extractes de les mostres analitzades per GC-HRMS han estat també analitzats per un sistema APGC-CI-QqQ, per tal d'avaluar la idoneïtat d'aquesta tècnica per a la determinació de CTD en mostres d'emissions gasoses estacionàries. Aquesta tècnica ha estat acceptada com a alternativa a la espectrometria de masses d'alta resolució per a la determinació de PCDD/F i dl-PCBs en aliments destinats a consum humà i animal (Reglament CE N^o 589/2014 i 709/2014, respectivament).

2.2.1. Presa de mostra

La presa de mostra constitueix una de les etapes més importants de l'anàlisi donat que en depèn la representativitat de la mostra i per tant, del resultat obtingut. A continuació s'exposen les pautes generals descrites en els protocols oficials per a les mostres puntuals, així com la descripció i els requisits mínims que aplica als captadors en continu.

Presa de mostres mitjançant sonda manual

La Part 1 de la Norma EN-1948 descriu els diferents requisits a complir per a la correcta presa de mostres, i contempla tres mètodes diferents per a la realització d'aquesta etapa:

- mètode de filtre-condensador,
- mètode de dilució
- mètode de sonda refredada.

La Norma estableix per a aquests tres mètodes equivalents una sèrie de requisits mínims comuns:

a. El mostreig ha de ser isocinètic (segons Norma EN 13284-1)

La condició d'aspiració isocinètica, és a dir la aspiració d'una part del flux de gasos de forma que la velocitat del gas en el conducte d'aspiració sigui la mateixa que la del gas a la xemeneia, és primordial en tota captació de contaminants afins a les partícules (partícules, dioxines, ...) ja que afecta a la representativitat del mostreig. En efecte, la diferent inèrcia que presenten partícules i gas, fa que en cas de mostrejar en condicions de no-isocinetisme, es produeixin pèrdues o la recol·lecció extra de material particulat, conduint a resultats distorsionats per un volum de gas mostrejat infra o sobre-dimensionat en relació al seu contingut de partícules (Fig 2.2).

b. El mostreig ha de dur-se a terme en posicions representatives en el conducte (segons Norma EN 13284-1)

La Norma defineix, en funció del diàmetre del conducte on es mostreja, la quantitat i la localització dels punts a mostrear. D'aquesta manera, els mostrejos puntuals requereixen poder moure la sonda portàtil, per tal de cobrir diferents punts sobre un o dos eixos perpendiculars. Tanmateix, s'indica que en cas de no ser possible el mostreig en els punts definits, es permet l'ús de dos punts, sempre i quan es faci referència a l'informe final d'aquesta particularitat.

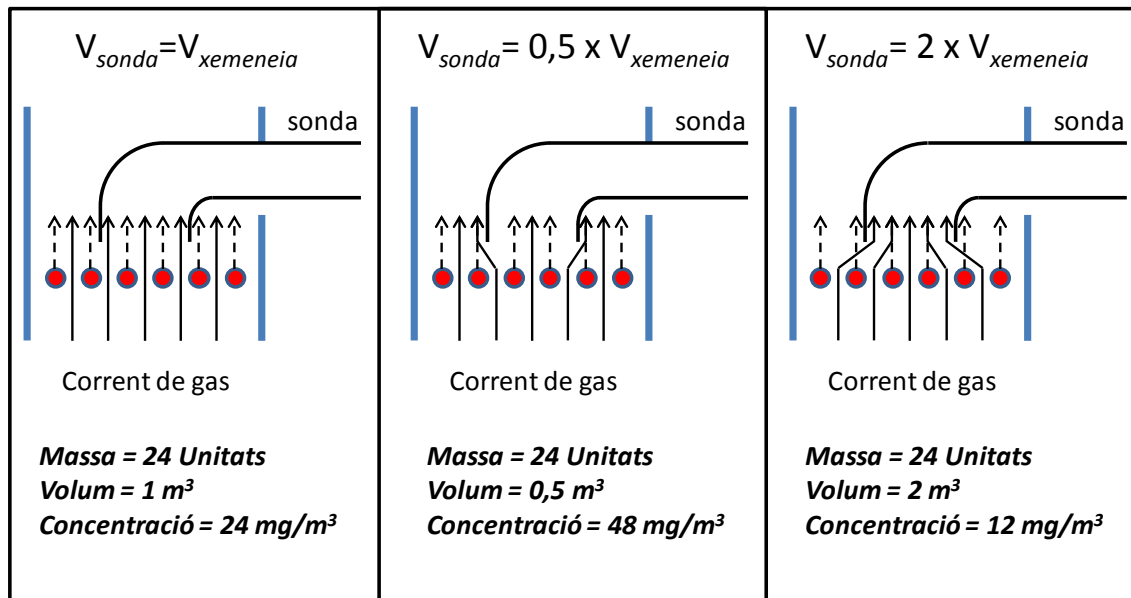


Fig 2.2 Representació dels fluxos durant el mostreig en diferents condicions d'isocinetisme ($V_{conducció}=V_{sonda}$, $V_{conducció}>V_{sonda}$, $V_{conducció}<V_{sonda}$)

- c. Cal realitzar un test de fuites al començar i al finalitzar el mostreig
- d. A cada campanya de mostreig, cal realitzar un blanc de camp
- e. El volum de mostreig ha de permetre arribar a un límits de quantificació tals que per a cada congènere individual s'obtingui:

$$LOQ_i \leq \frac{0,5 \text{ pg/m}^3}{I\text{-TEF}_i}$$

- f. El tren de mostreig ha de ser fortificat amb PCDD/F i dl-PCB marcats amb ¹³C₁₂

Aquesta fortificació es duu a terme per a calcular posteriorment les recuperacions de mostreig en referència al patró d'extracció afegit a l'iniciar la analítica al laboratori (Abad i col., 2006). El percentatge de recuperació resultant ha de ser superior al 50%.

Més enllà dels requisits comuns als tres mètodes, la Norma EN-1948 defineix uns requisits específics per a cadascun d'ells. Contempla per exemple, la obligatorietat per als mètodes de sonda refredada i filtre/condensador, en els quals s'obté la presència de condensats al refredar els gasos, d'incloure aquesta fracció líquida com a part de la mostra a analitzar. En canvi, en el cas particular del mètode de dilució, en el qual s'introdueix aire de dilució per a refredar els gasos sense obtenir condensacions, la Norma marca com a requisit indispensable dotar aquesta entrada d'aire d'una etapa d'adsorció que s'ha de reservar després de cada mostreig per tal de verificar si cal, que no hi ha hagut contaminació de la mostra per aquesta via. És obligatori analitzar aquesta etapa d'adsorció només en cas d'obtenir un resultat en la mesura que superi el valor límit d'emissió.

Tot i que la Norma EN-1948 admet els tres mètodes esmentats, el mètode del filtre/condensador és àmpliament el més utilitzat per part dels laboratoris acreditats i per tant és el que es descriu breument a continuació: el filtre (en fibra de fibra de quars) es situa posteriorment al broquet en el sentit del flux (a la xemeneia) o al final de la sonda d'aspiració. S'ha de mantenir a una temperatura inferior als 125 °C, però per sobre del punt de rosada. Les parts posteriors al filtre es refreden per sota dels 20 °C.

En el cas de la variant amb divisió de flux (Fig 2.3), es situa un divisor de cabal després del filtre que permet controlar el flux principal que passa a través d'aquest per tal de satisfer les condicions d'isocinetisme. La línia secundària, després del filtre, conté el condensador i el cartutx adsorbent, que conté 30 g de resina XAD-2 d'una granulometria de 20 a 50 mesh. En aquesta etapa es condensa la humitat i recupera els condensats en un baló, amb la possibilitat de fer passar només la fracció gasosa pel cartutx i posteriorment recollir els condensats, o en canvi mantenir la resina en contacte amb els condensats i el gas alhora.

Finalment, les mostres procedents de captacions puntuals es conformen d'un filtre de partícules, un cartutx adsorbent, una fracció amb els condensats, i una altra que conté el líquids provinents de la neteja del tren de mostreig.

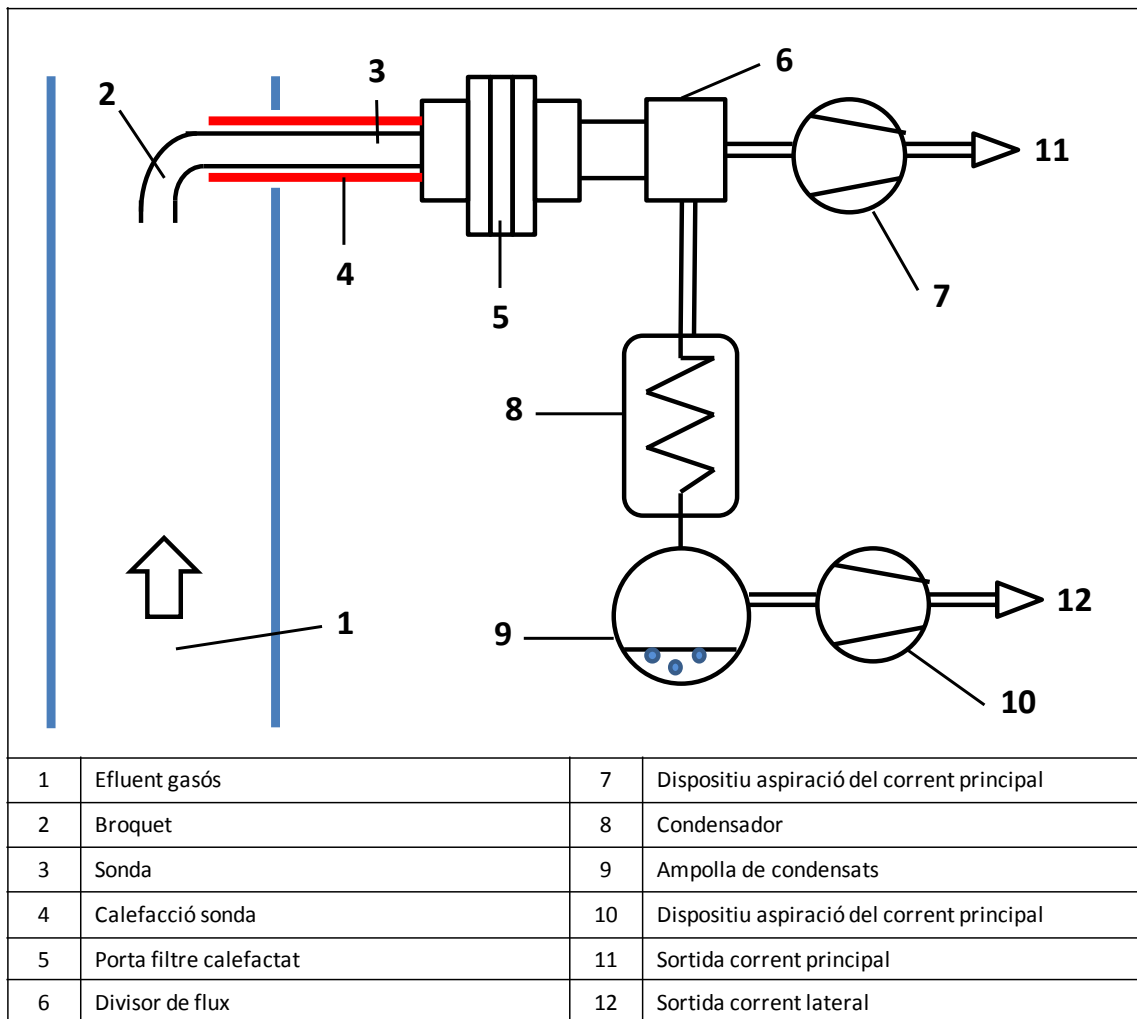


Fig 2.3 Representació esquemàtica d'un tren de mostreig. Mètode del filtre/condensador amb divisió de flux

Presa de mostres mitjançant equips de mostreig en continu

Els mostrejos previstos en la part 1 de la Norma EN-1948 mitjançant una sonda manual, contemplen un temps mínim de mostreig de sis hores i per tant aporten una informació de les emissions d'un procés integrada en un període de temps molt poc representatiu en comparació a les hores totals de operació d'una planta al llarg de l'any. A més, la Directiva 2000/76/CE obliga a efectuar aquestes mesures amb una periodicitat semestral, resultant en un seguiment discontinu de les emissions i molt lluny de donar informació sobre les emissions totals d'una planta. No obstant, la mateixa Directiva, conscient d'aquesta limitació, especifica en el seu article 11 que "en

quant es disposi a la Comunitat Europea de tècniques de mesura adequades, la Comissió decidirà a partir de quina data s'haurà d'efectuar la mesura en continu de metalls pesants, dioxines i furans". Tot i que encara no existeix una tècnica que permeti la mesura in-situ en temps real, es disposa avui dia d'equips automàtics que, permanentment instal·lats a la xemeneia, permeten mostrejar el gas de forma ininterrompuda durant períodes de fins a varies setmanes. Combinant l'ús d'aquests sistemes per a recol·lectar la mostra, i analitzant-ne posteriorment al laboratori el contingut de CTD s'obté un valor de concentració en els gasos d'emissió que integra la totalitat del període de mostreig. D'aquesta manera, es té una informació més representativa de les emissions totals d'un procés (Tirler i cols., 2011) que no pas les que s'estimen a partir de les poques mesures puntuals de 8 hores que es realitzen habitualment. Al mateix temps, en el cas de processos amb molt baixes concentracions de CTD a l'emissió, la acumulació de més quantitat de mostra permet determinar els valors reals a la emissió, quan aquests són sobrevalorats amb les mesures puntuals, en les que els nivells continguts a la mostra són inferiors als límits de quantificació del mètode (Rivera-Austrui i cols., 2012).

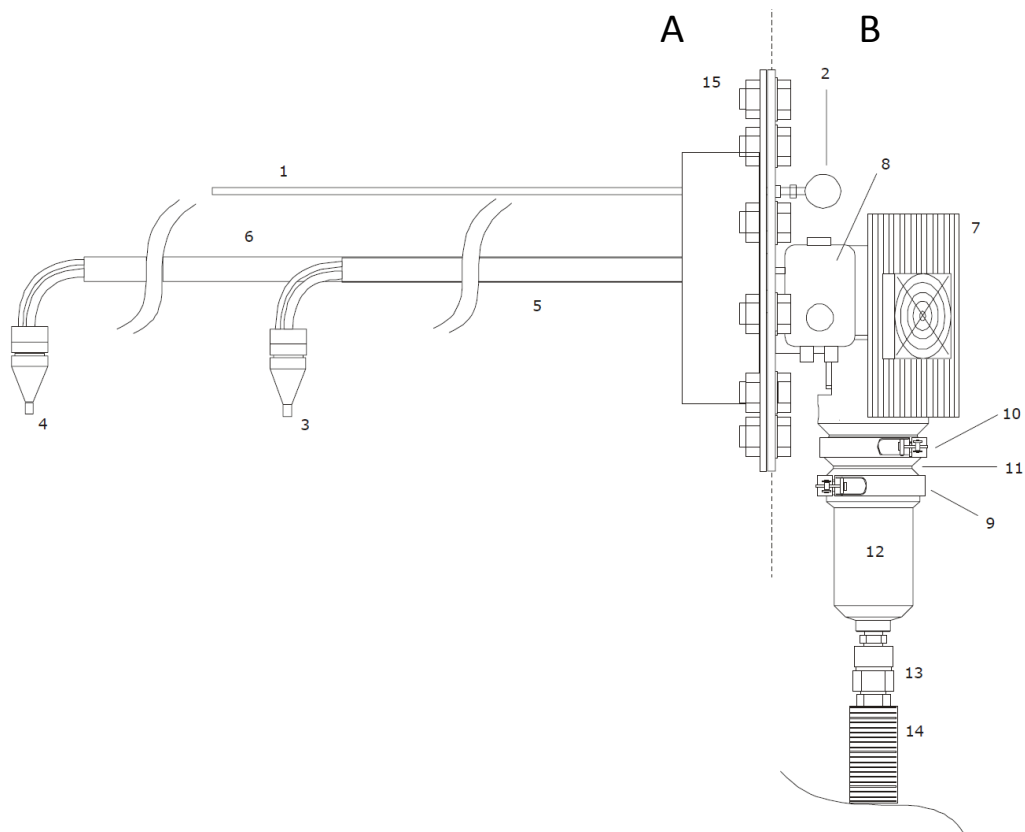
Es disposa actualment en el mercat de 3 sistemes de mostreig en continu:

- DioxinMonitoringSystem (DMS), MonitoringSystemsGmbH, Àustria
- Dioxin Emissions Continuous Sampling (DECS), ARELCO/TECORA, Itàlia
- Adsorption Method for Sampling of Dioxins and Furans (AMESA), Environment SA Deutschland, Germany

Aquests dispositius automàtics, inspirats en les pautes descrites en la part 1 de la Norma EN-1948, permeten realitzar mostres d'entre unes quantes hores fins a varies setmanes en contraposició a les 6 hores d'una presa de mostra puntual, raó per la qual s'ha hagut d'introduir certes variants respecte al procediment manual. Per exemple, en el cas dels equips AMESA i DECS, basats en el mètode del filtre/condensador, la part gasosa i els condensats travessen el cartutx amb fibra de vidre i resina XAD-2 on son adsorbides les dioxines, essent els condensats posteriorment descartats sense ser

inclosos en l'anàlisi. Tots dos sistemes realitzen la recollida dels gasos de xemeneia mitjançant l'ús d'una sonda.

El sistema DMS, que es descriu més àmpliament en aquesta tesi pel fet de ser el sistema amb el que s'ha realitzat la part experimental, es basa en el mètode de dilució previst a la Norma EN-1948-1, i permet la recollida de les dioxines presents en el gas sense la formació de condensats. L'equip realitza el mostreig isocinètic dels gasos de xemeneia mitjançant l'ús alternat de dues sondes de titani, per tal de cobrir dos punts i obtenir d'aquesta manera una mostra més representativa (Fig 2.4).



- | | | |
|------------------------------|--|------------------------------------|
| A Unitat de mostreig interna | 6 Sonda 2 | 10 Connexió ràpida superior |
| B Unitat de mostreig externa | 7 Intercambiador de calor amb sonda termostàtica | 11 Càmera de mescla |
| 1 termòmetre | 8 Cap de vàlvula de sonda | 12 Càmera filtrant |
| 2 cap del termòmetre | 9 Connexió ràpida inferior (a obrir només al laboratori) | 13 Connexió ràpida del tub |
| 3 Broquet 1 | | 14 Tub calefactat |
| 4 Broquet 2 | | 15 Connexió a la brida amb cargols |
| 5 Sonda 1 | | |

Fig 2.4 Representació esquemàtica del sistema automàtic de mostreig DioxinMonitoringSystem. Mètode dilució (MonitoringSystems GmbH, 2003)

Cadascuna de les sondes està proveïda a la punta d'un broquet anomenat de "pressió zero" ó "null-nozzle". Aquests tenen la particularitat de disposar de dos orificis (un a l'exterior i un altre a l'interior del conducte d'aspiració) que permeten mesurar amb un sensor la pressió diferencial. Igualant la pressió interna (induïda per la aspiració de l'equip) amb la externa (induïda per la pressió dinàmica dels gasos de xemeneia) s'aconsegueix mostrejar en condicions de mostreig isocinètic, sense necessitat d'emprar càlculs teòrics a partir de la humitat relativa i pressió dinàmica dels gasos amb una sonda 'Pitot' per a assolir-les.

El gas de xemeneia entra per la boca i és aspirat a través de les sondes fins a una primera cambra de dilució, on és mesclat amb aire net. La mescla és posteriorment filtrada en sec a través del cartutx, on queden retinguts els compostos d'interès. Aquest cartutx conté un filtre de partícules corrugat per als contaminants en fase particulada i dos blocs d'espuma de poliuretà (PUF) entre els quals s'afegeix un capa d'amberlita, on queden retinguts els compostos d'interès en fase gas. La barreja és conduïda posteriorment fins a la unitat de control per un tub calefactat, en el que es realitza la determinació de la seva humitat relativa, temperatura i volum.

La Unitat de control conté el processador que permet realitzar la captació isocinèticament de forma automatitzada, i realitza els ajustos necessaris per a mantenir els paràmetres de la captació en el seu rang òptim (temperatura del filtre, rati de la dilució, velocitat d'aspiració, mesura de la humitat relativa dels gasos per a la correcció del volum, comptadors del gas de dilució i del gas de mescla, control de les vàlvules d'aspiració, etc.). Cada període de mostreig finalitza amb un programa de parada anomenat 'desorció', que consta d'un programa de neteja automàtic en el qual cada sonda és escalfada fins a 250°C durant 2 hores per tal de desorbir els CTD presents al llarg d'aquesta i incorporar-les a la mostra. Al final de cada mostreig es pot descarregar el registre que permet comprovar els valors dels principals paràmetres en relació al mostreig (T^a del filtre, Humitat del gas, O_2 %) i a les dades dels gasos de xemeneia (velocitat m/s, O_2 %, T^a dels gasos). Són precisament aquests darrers paràmetres els que permeten configurar l'aturada automàtica del mostreig en cas

d’haver-hi una aturada de planta, i arrancar-lo de nou en quan el valor que ha causat la ‘pausa’ torni al seu valor normal.

La visualització gràfica d’aquests paràmetres al llarg del període de mostreig (Fig.2.5) permet detectar ràpidament canvis o condicions anòmales que puguin afectar considerablement als nivells de la mostra resultant (aturades, canvis en les característiques del combustible, humitat, etc).

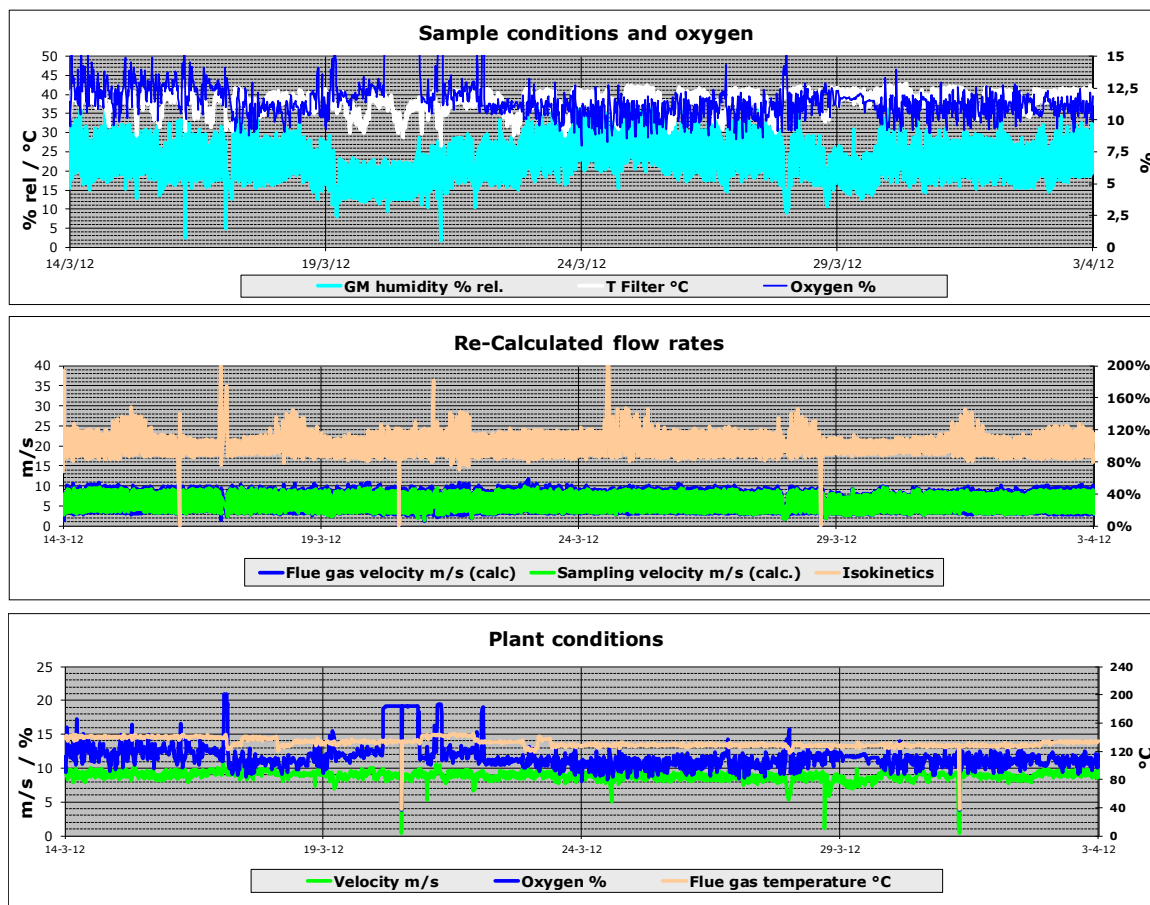


Fig 2.5 Representació gràfica de les dades relatives a la planta [velocitat i T^a dels gasos, O₂%] i dels paràmetres de mostreig [T^a filtre, % isocinetisme, V mostreig] al llarg d’un període de mostreig

En resum, les mostres procedents d’un captador en continu, es componen doncs d’un filtre que reté el material particulat amb els CTD associats a aquesta fracció i d’un cartutx que conté les dioxines presents en la fracció gas retinguts en amberlita (XAD-2) o en blocs d’espuma de poliuretà (PUF). Així doncs, a diferència de les mostres procedents de captacions manuals, les mostres ‘en continu’ no inclouen la fracció

líquida formada pels dissolvents (acetona, toluè) emprats en la neteja del material de vidre del tren de mostreig al finalitzar la presa de mostra. Al mateix temps, donat que el captador en continu emprat en aquesta tesi segueix el mètode de dilució, no es generen condensats, i la mostra consta exclusivament de dues fraccions en sec (filtre de partícules corrugat i espumes de poliuretà amb amberlita). La Figura 2.6 mostra el cartutx filtrant que conté el adsorbents en la seva maleta per al transport de la planta al laboratori, així com les diferents parts que conformen la mostra abans de començar-ne la etapa d'extracció.



Fig 2.6: Dispositiu porta-filtre i contingut: filtre de partícules (eficiència >99.5%), dos blocs de PUF i amberlita.

2.2.2. Procediment analític

En els següents paràgrafs, es descriuen les diferents etapes del procediment analític.

Fortificació i extracció

La etapa d'extracció té com a principal objectiu l'alliberament dels CTD continguts en la mostra i la seva transferència a un dissolvent orgànic. Aquest procediment es realitza per a la gran majoria de matrius (fangs de depuradora, escòries, cendres volants, immissions, aliments, pinsos, etc) mitjançant una extracció en Soxhlet amb toluè, diclorometà o altres dissolvents apolars (Reiner i cols., 2006). En el cas de les emissions puntuals es combina la extracció en Soxhlet dels adsorbents sòlids (filtre,

PUF i/o amberlita) amb una extracció líquid-líquid de la fracció líquida formada per la unió dels rentats de sonda i els condensats recollits durant el mostreig, tal i com indica la Norma EN-1948. Aquesta Norma proposa també, de forma similar a com ho fan les altres metodologies de referència, l'addició en les diferents etapes de l'anàlisi, de patrons amb idèntica estructura a la dels compostos que es vol determinar i per tant amb el mateix comportament, però marcats amb ^{13}C . La addició d'aquests patrons marcats isotòpicament permet d'una banda quantificar els compostos nadius presents a la mostra mitjançant el mètode de la dilució isotòpica, i d'altra banda controlar posteriorment les inevitables pèrdues ocasionades en les múltiples etapes de l'anàlisi per simple comparació amb els patrons anomenats *de recuperació* que són directament afegits abans de la determinació final per GC-HRMS. Així doncs, prèviament al inici de la extracció, s'afegeix una quantitat coneguda i controlada en el nostre cas particular mitjançant pesada de "patró d'extracció". La part 2 de la Norma EN-1948 recomana que aquesta quantitat s'adeqüi a la quantitat de dioxines que s'espera trobar a la mostra, basant-se en un volum aproximat de 10 m^3 a una concentració de $0,1\text{ ngI-TEQ/Nm}^3$.

Donat que la quantitat total de dioxines contingudes a la mostra és un dels principals factors diferenciadors entre una mostra puntual i una mostra procedent de captador en continu, on aquesta darrera pot presentar una concentració de fins a 2 ordres de magnitud superior, és necessari adaptar les quantitats de patró a afegir en cada etapa. Conseqüentment, s'ha optat per usar una alíquota de l'extracte per a les etapes posteriors, per tal d'adaptar les quantitats de compostos nadius i marcats als emprats generalment en el mètode convencional per a les mostres puntuals. Concretament, s'ha proposat afegir 10 vegades més quantitat de patró de mostreig i d'extracció i utilitzar posteriorment un 5% del total de l'extracte (mitjançant una divisió volumètrica) per a les etapes posteriors. La Taula 2.1 mostra les quantitats que es proposa afegir de cada congènere PCDD/F 2,3,7,8-clorsubstituït en les solucions patró de "mostreig", "extracció" i "injecció", seguint la nomenclatura de la Norma EN-1948. De forma anàloga i donat que els bifenils policlorats s'analitzen conjuntament, es proposa seguir el mateix esquema i emprar una quantitat de patró d'un ordre de

magnitud superior en relació al que s'empra habitualment en les mostres puntuals. Aquest increment en la quantitat de patró a addicionar afecta tant al "patró d'extracció", com al "patró de mostreig", donat que ambdós s'afegeixen abans de realitzar la divisió de la alíquota. Els requisits que marca la Norma per als percentatges mínims de recuperació dels patrons per a donar per vàlida l'anàlisi es descriuen a la Norma EN-1948:1 i són els següents:

- **Patró de mostreig:**

>50% per a tots els congeners (PCDD/F i dl-PCBs)

- **Patró d'extracció:**

PCDD/Fs tetra a hexaclorats 50% a 130%
(ó 30% a 150% en cas <10% I-TEQ total)

PCDD/Fs hepta a octaclorats 40% a 130%
(ó 20% a 150% en cas <10% I-TEQ total)

PCBs 40% a 120%
(ó 20% a 150% en cas <10% WHO-TEQ total)

Un cop fortificada la mostra amb el "patró d'extracció" sobre la espuma de poliuretà i el filtre, es realitza un tractament àcid repartint sobre el filtre una solució de 40 mL d'àcid clorhídric al 3% per tal d'alliberar els analits retinguts a la fase particulada, i es deixa en repòs durant 2 hores per tal d'afavorir la completa interacció amb la matriu, després les quals es procedeix a l'inici de la extracció.

Al estar compostes les mostres objecte d'estudi per una única fracció sòlida (filtre corrugat + amberlita + espuma de poliuretà esquarterada) es realitza únicament una extracció en Soxhlet amb toluè. Al finalitzar el procés d'extracció, l'extracte obtingut és reconstituït amb hexà per tal d'adaptar aquest a la primera etapa posterior corresponent al procés de purificació.

Taula 2.1: Congeneres marcats amb ¹³C de PCDD/F presents en les solucions a addicionar a la mostra en les diferents etapes del procediment (mostreig, extracció i injecció) per a la determinació de mostres procedents de captadors en continu.

		Quantitat total afegida prèviament en pg:			
		Mostreig	Extracció	Injecció	Exemple per a un volum final 25 µl
Solució: Volum total en µL: p.e. toluè, n-nonà		Patró de mostreig 100	Patró de mostreig 100	Patró de recuperació mínim 10	1 µl
Congeneres afegits					
PCDD/Fs	13C12-2,3,7,8-TCDF		4000		8
	13C12-1,2,3,4-TCDD			400	16
	13C12-2,3,7,8-TCDD		4000		8
	13C12-1,2,3,7,8-PeCDF	4000			8
	13C12-2,3,4,7,8-PeCDF		4000		8
	13C12-1,2,3,7,8-PeCDD		4000		8
	13C12-1,2,3,4,7,8-HxCDF		4000		8
	13C12-1,2,3,6,7,8-HxCDF		4000		8
	13C12-1,2,3,7,8,9-HxCDF		4000		8
	13C12-2,3,4,6,7,8-HxCDF	4000			8
	13C12-1,2,3,4,7,8-HxCDD		4000		8
	13C12-1,2,3,6,7,8-HxCDD		4000		8
	13C12-1,2,3,7,8,9-HxCDD			400	16
	13C12-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		8000		16
	13C12-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	8000			16
	13C12-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		8000		16
13C12-OCDF		8000		16	
13C12-OCDD		8000		16	
DL-PCBs	13C12-2,3,4,4'-TeCB (60)	10.000			
	13C12-3,3',4,5,5'-PeCB (127)	10.000			
	13C12-2,3,3',4,5,5'-HxCB (159)	10.000			
	13C12-3,3',4,4'-TeCB (77)		10.000		20
	13C12-3,4,4',5-TeCB (81)		10.000		20
	13C12-2,3,3',4,4'-PeCB (105)		10.000		20
	13C12-2,3,4,4',5-PeCB (114)		10.000		20
	13C12-2,3',4,4',5-PeCB (118)		10.000		20
	13C12-2',3,4,4',5-PeCB (123)		10.000		20
	13C12-3,3',4,4',5-PeCB (126)		10.000		20
	13C12-2,3,3',4,4',5-HxCB (156)		10.000		20
	13C12-2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)		10.000		20
	13C12-2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)		10.000		20
	13C12-3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)		10.000		20
	13C12-2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)		10.000		20
	13C12-2,3',4',5-TeCB (70)			5.000	10
	13C12-2,3,3',5,5'-PeCB (111)			5.000	10
	13C12-2,2',3,3',4,4',5-HpCB (170)			5.000	10

Purificació i Fraccionament

La etapa de purificació i fraccionament té per objectiu aïllar els compostos objecte d'estudi de les famílies de compostos co-extrets que puguin interferir en la posterior anàlisi instrumental.

Aquesta purificació de l'extracte es realitza generalment mitjançant tècniques cromatogràfiques d'adsorció sòlid-líquid en columnes obertes reblertes de diferents tipus d'adsorbents clàssics incloent sílice, alumina, florisil i carbó actiu (Reiner i col., 2006). Aquests adsorbents clàssics es venen utilitzant en diferents configuracions des de la segona meitat del segle passat (Lamparski i col., 1979; Smith i col., 1984) i el seu ús és encara vigent donat que conformen la base de les etapes de purificació contemplades en les metodologies de referència d'ús actual (EN-1948, 2006; EPA-1613, 1994). En concret, la purificació dels extractes passa per:

- Cromatografia d'adsorció sòlid-líquid sobre columna de sílice modificada (àcida-bàsica) que oxida la matèria orgànica presenta a la matriu i reté altres famílies de compostos com els PAHs, fenols, àcids i esters tot deixant passar els compostos d'interès.
- Cromatografia d'adsorció sobre columna d'alumina on s'eliminen els compostos de polaritat diferent a la de les dioxines i permet el fraccionament de PCBs i PCDD/Fs per separat mitjançant la elució de dissolvents de diferent polaritat.
- Cromatografia d'adsorció sobre columna de carbó actiu de la fracció de PCDD/Fs.

Paral·lelament a la possibilitat d'usar columnes obertes, existeixen en l'actualitat diferents equips de gestió de fluids que permeten realitzar la purificació dels extractes de forma totalment automatitzada (Fluid Management Systems, Miura, LCTech). Aquests equips disposen d'un sistema de bombeig i electrovàlvules que, un cop preparats els dissolvents i disposats l'extracte a purificar i les columnes empaquetades amb els adsorbents adients, permet realitzar tots els passos de la cromatografia

d'adsorció sòlid-líquid: condicionament de les columnes, injecció de la mostra, elucions i recollida de les fraccions desitjades en els dissolvents escollits (Focant i col., 2004; Abad i col., 2000).

Per a l'anàlisi concret de les mostres procedents de captadors en continu s'ha aplicat una etapa de purificació prèvia mitjançant una columna de sílice multicapa (formada per 140 g sílice àcida i 70 g de sílice bàsica) per a eliminar gran part del contingut orgànic de la mostra. Posteriorment, aquest extracte parcialment purificat ha estat sotmès a un procés de purificació automàtic mitjançant un equip PowerPrep™ (Fluid Management Systems Inc., Boston, USA) equipat d'un joc de tres columnes empaquetades de tefló amb els següents adsorbents: sílice multicapa, alumina i carbó PX-21 (Fig 2.7).



Fig 2.7. Sistema de purificació automàtica Power-Prep de 3 línies, amb jocs de tres columnes: sílice multicapa, alumina i carbó actiu.

Anàlisi mitjançant GC-HRMS i/o GC-MS/MS

La GC-HRMS, utilitzant instruments de sector magnètic, ha estat la tècnica de referència per a l'anàlisi de dioxines durant més de 40 anys ja que permet obtenir la sensibilitat, la selectivitat i la especificitat necessàries per a la determinació de quantitats molt febles d'analit (Reiner i col., 2010). Per aquest motiu s'ha incorporat de forma generalitzada en les diferents metodologies oficials (EPA-1613 i EPA-8290, EN-1948, TO-9A, JIS K0311). La totalitat de les anàlisis que es presenten en aquesta tesi s'han realitzat mitjançant l'ús d'un sistema format per un cromatògraf de gasos acoblat a un espectròmetre de masses d'alta resolució dotat d'una font de ionització de impacte electrònic (EI+) i un analitzador de sector magnètic operat en mode de monitorització selectiva de ions (SIM) amb poder de resolució 10000. S'han emprat indistintament dos equips: un sistema de cromatògraf de gasos HP6890 proveït d'un injecteur automàtic CTC Pal (CTC Analytics) i acoblat a un espectròmetre de masses Autospec Ultima NT de geometria "EBE" (Waters, MA, USA) i un cromatògraf de gasos Trace GC (Thermo Fischer Scientific, Milà, Itàlia) acoblat a un espectròmetre de masses DFS de geometria "BE" (Thermo Fischer Scientific, Bremen, Alemanya). Ambdós sistemes amb les seves configuracions, així com les columnes utilitzades per a la separació cromatogràfica es descriuen més abastament als articles científics presentats.

La identificació i la quantificació mitjançant el mètode de la dilució isotòpica, dels compostos d'interès a les mostres, s'ha dut a terme amb el software Quanlynx versió 4.0 seguint els criteris descrits en les metodologies de referència internacionals esmentades abans:

- El temps de retenció dels pics cromatogràfics corresponents als isòmers nadius 2,3,7,8 clor-substituïts, han de diferir com a màxim 3 s en referència al temps de retenció dels corresponents isòmers marcats amb ^{13}C afegits a l'inici de l'anàlisi.

- Els senyals cromatogràfics corresponents a dos ions del mateix compost han de complir la relació isotòpica corresponent amb una desviació màxima del 15% del valor teòric
- El senyal cromatogràfic que es pretén identificar ha de complir una relació senyal/soroll major de 3 ($S/N > 3$).

A banda d'analitzar les mostres mitjançant instruments de sector magnètic, un dels objectius d'aquesta tesi ha estat avaluar la aplicabilitat dels triples quadrupols de nova generació per a l'anàlisi de CTD en mostres procedents de fonts d'emissió. Per a tal efecte, s'ha realitzat una comparativa entre els resultats obtinguts amb els instruments de sector magnètic i un sistema triple quadrupol, acoblat a un cromatògraf de gasos amb font de ionització a pressió atmosfèrica (GC-APCI-QqQ). Els resultats obtinguts es detallen en l'article científic de l'apartat 2.5 i es discuteixen al final d'aquest capítol.

2.3. Validació de la metodologia analítica i càlcul de la incertesa associada

En un esquema analític, els paràmetres de qualitat tenen un paper important ja que determinen la bondat dels resultats obtinguts. Aquesta ve definida per la capacitat d'assolir un valor de la magnitud mesurada el més pròxim possible al valor real. Assegurar la qualitat dels resultats obtinguts en la determinació de les emissions amb captadors en continu passa no només per validar la metodologia analítica, sinó també per integrar en el càlcul de la incertesa del mètode la contribució relativa a la presa de mostra.

La part 5 de la Norma EN-1948 ha estat recentment publicada com a “especificació tècnica”, a diferència de les altres parts que són “normes de referència”. Aquesta diferència radica en el fet que si bé es recullen els requisits a aplicar en l'ús dels captadors en continu i les recomanacions a l'hora d'analitzar la mostra, no s'ha realitzat encara la validació del mètode descrit, amb la qual s'eleva aquesta *especificació tècnica* a la categoria de *Norma*. En aquest sentit, aquesta tesi presenta una aplicació del mètode d'anàlisi a mostres procedents d'una àmplia varietat de processos de combustió amb nivells d'emissió molt diferents, al mateix temps que integra, en la estimació de la incertesa associada al mètode, la contribució corresponent a la presa de mostra. La determinació d'aquesta incertesa s'engloba en les tasques de la validació de la metodologia analítica per la qual es determinen els valors de diferents paràmetres. En el cas d'esquemes analítics clàssics en matrius sòlides (cendres, fangs, escòries, etc) o captacions puntuals d'emissions atmosfèriques de 6 a 8 hores, aquests paràmetres han estat definits en el marc del laboratori analític. Per tant, la validació del mètode per a l'anàlisi de mostres procedents de captadors en continu desenvolupada en aquesta tesi, s'ha abordat de forma anàloga a la validació realitzada per a les mostres puntuals, però fent especial èmfasi en aquells aspectes on es presenten diferències (incertesa relacionada amb el mostreig, major concentració dels analits presents a la mostra, ús d'una alíquota, determinació dels nous límits de quantificació a partir de l'anàlisi de blancs adients, etc). En aquest apartat es presenta

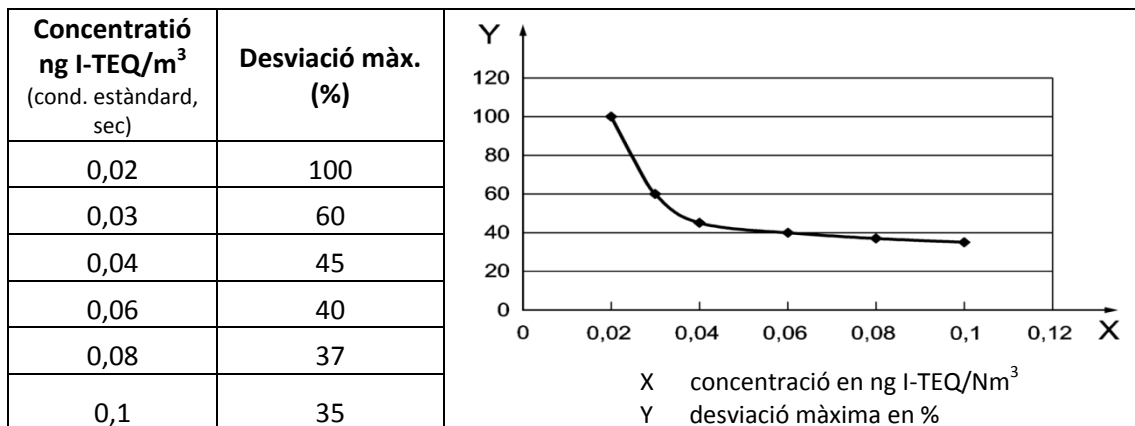
en primer lloc un resum de diferents experiències en les que s'ha comparat els resultats obtinguts en captadors en continu amb les mesures puntuals incloent-hi els desenvolupats en el marc d'aquesta tesi, seguit de les tasques de validació de la metodologia i el càlcul de la incertesa global del mètode.

Comparació de mesures de PCDD/F amb un captador en continu i mesures puntuals

Amb la generalització de l'ús de captadors en continu per al control de les emissions estacionàries ha crescut l'interès per a avaluar la fiabilitat dels resultats que se n'obtenen. Aquests dispositius han estat actualment homologats per diferents organismes competents. El sistema comercialitzat com a "AMESA" ha estat certificat pels organismes TUV (Alemanya), MCert (Environment Agency of UK - EA, Regne Unit) (Reinmann i col., 2008) i ETV EPA (Environmental Protection Agency – EPA, Estats Units). Els equips de mostreig DioxinMonitoringSystems i DECS han estat certificats pels organismes MCert i ETV EPA en el primer cas, i MCert en el darrer. Aquestes certificacions es basen en la determinació de paràmetres dels equips tals com: l'exactitud i linearitat de l'isocinetisme, l'exactitud de la mesura del flux, la velocitat mínima d'operació, el temps de resposta enfront a un canvi de velocitat dels gasos, etc. A més, les certificacions MCert i EPA inclouen proves de camp, basades en la comparació de resultats obtinguts en una sèrie de mesures realitzades amb captador en continu paral·lelament amb les sondes manuals seguint el mètode de referència establert (EN-1948:1,2 i 3 per a la prova de la EA, i Mètode EPA 23A per a la prova de la EPA). Si bé aquestes proves conclouen que els dispositius de mostreig en continu proveeixen generalment de resultats comparables amb els obtinguts amb el mètode manual de referència i n'expedeixen la certificació, certes inconsistències derivades de la mala interpretació d'alguns resultats en l'estudi realitzat per la EA fan que aquesta agència només accepti el mètode manual de referència per al compliment dels límits marcats a la directiva 2000/76/CE (Reinmann i col., 2008; Environment Agency, 2006). Aquestes diferències en algunes campanyes s'han degut a motius diversos tals com: la contaminació de les sondes fixes, la no coincidència entre els períodes mostrejats per ambdós mètodes, o la pròpia variabilitat dels resultats tenint en compte la incertesa

pròpia de les mesures, especialment en aquelles proves realitzades en plantes amb emissions de molt baixa concentració. És per això que, si bé existeixen diferents experiments en els que es demostra la bona correlació entre els resultats obtinguts amb els sistemes de captació en continu i els mostrejos manuals (Mayer i cols., 2000; Steiner i Kahr, 2006) altres estudis més recents recomanen evitar la comparació o inclús replantejar la conveniència d'utilitzar el mètode manual en tandes de mostreig de 6 a 8 hores com a mètode de referència (Vicaretti i cols., 2013). En aquest sentit, la part 5 de la Norma inclou en les tasques a realitzar per a la validació dels captadors en continu, mesures comparatives en paral·lel amb el mètode manual, durant un temps mínim de 40 hores. El valor obtingut amb el captador en continu al llarg d'aquestes validacions ha de ser $\pm 35\%$ del valor promig obtingut amb la sonda manual (expressat en I-TEQ o WHO-TEQ). Cal remarcar que la Norma especifica clarament que aquesta dada es refereix a un rang de valors pròxims a $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$ (o WHO-TEQ) i estableix uns requisits més laxos per a nivells inferiors que es mostren en detall a la Taula 2.2, i que arriben fins a un 100% d'error per a una concentració de $0,02 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$.

Taula 2.2: Desviació màxima permesa entre el resultat obtingut amb el captador en continu i la mitja de les concentracions obtinguda amb el mètode de referència manual (prEN-1948:5)



En el marc d'aquesta tesi s'ha realitzat una sèrie de mesures en una planta de producció de clínquer amb co-incineració, una de les quals s'ha realitzat en paral·lel amb una sonda manual pel mètode de referència filtre-condensador. A la Figura 2.8 es mostra la instal·lació amb els dos equips en paral·lel, el mostrejador en continu a

l'esquerra i la sonda manual a la dreta. Les dos mostres s'han analitzat i els resultats obtinguts es presenten en detall a l'apartat de discussió de resultats.



Fig. 2.8 Mostreig en paral·lel, amb la Unitat de mostreig del captador en continu – mètode de dilució- (esquerra) i el tren de mostreig manual –mètode filtre-condensador- (dreta)

Validació de la metodologia analítica

La metodologia analítica per a la determinació de PCDD/Fs i PCBs en matrius ambientals ha estat validada, en conformitat amb el que es diu a la norma ISO 17025 (UNE-EN ISO 17025, 2005), mitjançant l'anàlisi de materials de referència certificats (CRM) disponibles comercialment i de blancs de laboratori, etc. L'ús de CRM ha permès d'una banda integrar en aquesta etapa les característiques de les mostres reals, com són la presència de interferències i co-elucions cromatogràfiques o la complexitat de la

matriu i d'altra banda determinar els valors dels diferents paràmetres de qualitat del mètode analític (interval de treball, exactitud, precisió, incertesa, selectivitat i sensibilitat) i l'anàlisi de blancs ha permès determinar els límits de detecció (LOD) i de quantificació (LOQ). El fet d'emprar unes cendres volants com a CRM, de la mateixa natura (i per tant distribució de congèneres) que les matrius mediambientals que s'analitzen al laboratori, ha permès estendre l'abast de la validació a mostres com cendres, escòries, fangs i particularment emissions, donat que aquestes també inclouen una etapa d'atac àcid del material particulat, tal i com s'aplica a les cendres.

Donat que l'anàlisi de mostres procedents de captadors en continu passa per 'emular' la d'una mostra puntual, es pot ampliar a aquest nou tipus de mostra les consideracions anteriors. Cal tenir en compte però, que les singularitats de les mostres procedents de captadors en continu (alt contingut, esquema de treball amb alíquota, etc) fan necessaris alguns canvis en la metodologia aplicada, i per tant, cal realitzar, per tal d'estendre l'abast d'aquesta validació a aquestes mostres, les següents tasques:

- Verificar que l' **Interval de treball** per al qual s'han determinat els paràmetres de la validació és l'adient
- Avaluar la **eficiència de la extracció** en soxhlet a alts nivells de CTD mitjançant la realització de l'anàlisi d'una segona extracció
- Avaluar la **Influència del tamany de la alíquota** (5% en el cas més compromès)
- **Anàlisi de blancs** per a la determinació dels nous **LOD i LOQ**
- Calcular la **Incetesa associada a la mesura** integrant la presa de mostra

Els resultats d'aquestes tasques per a la validació de la metodologia analítica per a l'anàlisi de CTD en mostres procedents de captadors en continu es presenten al capítol 2.4, amb l'article científic titulat "*Analytical approach and occurrence for the determination of mass concentration of PCDD/F and dl-PCB in flue gas emissions using long-term sampling devices*".

Estimació de la incertesa del mètode

La part 5 de la Norma proposa que s'avalui la incertesa del mètode en base a la llei de propagació de la incertesa i remet a la seva descripció a la Norma EN ISO 14956. Seguint aquesta aproximació, es proposa la fórmula que relaciona el mesurant i els paràmetres que tenen una influència sobre el resultat de la mesura, que són els que es recullen a la taula 2.3.

Taula 2.3. Paràmetres identificats per determinar la contribució a la incertesa

<u>Volum mostrejat de gas</u> Incertesa de la calibració del comptador Deriva entre calibracions Lectura
<u>Temperatura al comptador de gas</u> Incertesa de la calibració del comptador Deriva entre les calibracions Lectura
<u>Pressió estàtica</u> Error màxim permès Lectura
<u>Pressió atmosfèrica</u>
<u>Pressió absoluta</u>
<u>Pressió relativa al comptador de gas</u> Incertesa de la calibració del comptador Resolució Deriva entre calibracions Eficiència de la adsorció del cartutx XAD-2
<u>Anàlisi:</u> Desviació estàndar dels anàlisis en condicions de reproduïbilitat

En aquest treball s'han considerat de forma separada les contribucions relatives a la presa de mostra i a la determinació analítica. La contribució a la incertesa de la part relativa a la presa de mostra s'ha estimat mitjançant una aproximació *bottom-up*, és a dir, analitzant totes les fonts d'error que puguin contribuir a la incertesa total, a partir dels resultats obtinguts en estudis previs realitzats amb el captador emprat en aquesta tesi en plantes de incineració de residus electrònics i de residus perillosos. La contribució a la incertesa del resultat de la determinació analítica s'ha estimat en canvi

a partir de l'anàlisi per replicat de Materials Certificats de Referència i emprant el model conegut com a *top-down* (Soboleva i col., 2004).

- Incertesa associada a la presa de mostra -

El càlcul de la incertesa associada a la etapa de mostreig, s'ha aproximat mitjançant una equació que descriu els diferents factors que hi intervenen, considerant-los a efectes pràctics, independents entre ells. D'aquesta manera, l'error acumulat per a la presa de mostra depèn principalment dels següents components:

$$E_{\text{mostreig}} = \sqrt{[(E_{\text{vol}})^2 + (E_{\text{repres}})^2 + (E_{\text{recovery}})^2]}$$

On: E_{vol} és l'error total de la mesura del volum, i depèn de E_{gm} = la incertesa del comptador de gas; E_{pc} = incertesa de la mesura de la pressió; E_{tc} = incertesa de la mesura de la humitat per a la correcció.

E_{repres} és l'error degut al mostreig no-representatiu, i depèn de la desviació en l'isocinetisme del mostreig, el nombre de punts emprats per al mostreig i la quantitat de partícules mostrejades al filtre.

E_{recovery} és l'error degut a les pèrdues del patró de mostreig (^{13}C -PCDFs).

Els valors d'aquests errors i la seva repercussió en la incertesa total han estat a bastament discutits en un estudi anterior publicat per Kahr (Kahr i Steiner, 2001). En relació a la incertesa associada a la mesura del volum mostrejat, el captador emprat consta de dos comptadors de gas, que realitzen de forma automàtica una inter-comparació de les seves lectures i s'estima l'error entre els seus corresponents valors en $\pm 5\%$. Pel que fa a la incertesa associada a la representativitat del mostreig cal tenir en compte que, atès que les dioxines tenen tendència a associar-se a les partícules presents en el gas, aquesta incertesa es veu afectada per la desviació de l'isocinetisme del mostreig, el nombre de punts de mostreig i la quantitat de partícules al filtre. Per tant, aquesta incertesa es pot reduir mitjançant l'ús de broquets de tipus 'zero-pressure', l'ús de molts punts de mostreig i l'augment de la quantitat de material

filtrat. D'això en deriva que si s'incrementa el temps de mostreig, la incertesa U_{repres} disminuirà. S'estima el valor d'aquesta incertesa en un 15% per a un mostreig de 8h i en un 5% per a un mostreig de 14 dies.

Finalment, per a la avaluació de la incertesa relativa als ratis de recuperació, s'ha emprat les dades procedents de l'anàlisi estadístic de 54 mesures realitzades en dues plantes industrials, obtenint-se un valor de 9%. Amb aquests valors la incertesa combinada associada a la part de presa de mostra resulta en 18% per a un mostreig de 8 hores, i en 11% per a un mostreig de 14 dies.

- Incertesa associada a la determinació analítica -

El càlcul de la incertesa associada a la metodologia analítica per a la determinació de PCDD/Fs i dl-PCBs en mostres ambientals s'ha basat en el model anomenat 'caixa negra' o *top-down* (Soboleva i col., 2004) emprant els materials de referència certificats (CRM-490 i CRM-615), degut a la impossibilitat d'obtenir una mostra de referència en el cas de mesures en fonts d'emissió estacionàries, la similitud dels perfils i el comportament de les mostres. En efecte, els materials CRM-490 i CRM-615 són cendres volants, formades pel mateix material particulat que es troba en el filtre d'una sonda de mostreig. La cendra CRM-490 és la que presenta els nivells més alts, que corresponen a un ordre de magnitud similar al màxim que cal esperar d'una mostra procedent d'una captació en continu. Per tant, es considera adequada la elecció del material de referència per al càlcul de la incertesa del mètode. Els resultats, han estat obtinguts a partir de l'anàlisi per replicat (n=10) de dos materials de referència a dos nivells (CRM-615: nivell baix; CRM-490: nivell alt). El tractament estadístic dels resultats obtinguts en la determinació en condicions de repetibilitat de PCDD/Fs i dl-PCBs en dues cendres (Taules 2.4 i 2.5), ha resultat en uns valors per a la incertesa expandida (k=2; interval de confiança del 95%) del 13% per a les PCDD/Fs i del 31% per als dl-PCBs (Martínez i col., 2009), similars al valors trobats per altres autors (Epe i Pauw, 2009).

Taula 2.4. Resultats obtinguts en l'anàlisi del CRM-615 (n=10)

V_{REF}: Valor de referència; U: Incertesa; RSD: Desviació estàndard relativa

	V _{REF} (pg/g)	U (pg/g)	Promig	RSD (%)	U _{mètode}	U (k=2)	U (%)	TEQ	U _{TEQ}
2,3,7,8-TCDD	27	5	33,58	13,7	6,6	13,2	39,4	33,58	6,62
1,2,3,7,8-PeCDD	92	12	109,62	13,8	19,7	39,4	36,0	54,81	9,85
1,2,3,4,7,8-HxCDD	74	12	77,95	11,6	11,2	22,3	28,7	7,80	1,12
1,2,3,6,7,8-HxCDD	103	13	111,79	7,2	10,6	21,2	19,0	11,18	1,06
1,2,3,7,8,9-HxCDD	108	16	122,03	11,7	16,9	33,8	27,7	12,20	1,69
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	870	130	825,13	10,1	109,0	217,9	26,4	8,25	1,09
OCDD	1750	200	1837,69	15,1	307,5	615,0	33,5	1,84	0,31
2,3,7,8-TCDF	86	28	87,88	11,8	17,7	35,4	40,3	8,79	1,77
1,2,3,7,8-PeCDF	176	26	147,00	14,4	30,6	61,1	41,6	7,35	1,53
2,3,4,7,8-PeCDF	125	20	154,62	12,3	28,0	56,0	36,2	77,31	14,01
1,2,3,4,7,8-HxCDF	203	21	202,99	8,3	20,4	40,8	20,1	20,30	2,04
1,2,3,6,7,8-HxCDF	204	23	218,20	9,3	24,2	48,4	22,2	21,82	2,42
2,3,4,6,7,8-HxCDF	130	15	163,40	8,2	25,0	50,0	30,6	16,34	2,50
1,2,3,7,8,9-HxCDF	13,3	2	46,19	21,5	21,7	43,3	93,8	4,62	2,17
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	750	90	706,04	7,7	72,7	145,4	20,6	7,06	0,73
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	61	6	57,81	9,5	6,5	13,0	22,4	0,58	0,06
OCDF	290	40	255,66	9,9	33,2	66,5	26,0	0,26	0,03
								U=	19,25
							I-TEQ	U_{TEQ} (K=2)	U_{TEQ} (%)
							4083	38	13

Taula 2.5. Resultats obtinguts en l'anàlisi del CRM-490 (n=10)

V_{REF}: Valor de referència; U: Incertesa; RSD: Desviació estàndard relativa

	V _{REF} (pg/g)	U (pg/g)	Promig	RSD (%)	U _{mètode}	U (k=2)	U (%)	TEQ	U _{TEQ}
PCB 81	810	157	793	14,5	144	288	36	0,08	0,01
PCB 77	4630	600	4429	15,1	762	1525	34	0,44	0,08
PCB 126	5100	1136	4948	10,9	803	1605	32	494,83	80,25
PCB 169	2100	422	1919	15,0	369	738	38	19,19	3,69
PCB 123	650	670	1178	14,5	379	758	64	0,12	0,04
PCB 118	1910	417	1580	16,3	339	679	43	0,16	0,03
PCB 114	470	82	406	14,8	75	149	37	0,20	0,04
PCB 105	1900	543	1765	15,0	387	773	44	0,18	0,04
PCB 167	1020	213	947	13,8	173	346	36	0,01	0,00
PCB 156	2480	448	2421	13,6	409	818	34	1,21	0,20
PCB 157	1240	251	1189	13,6	210	420	35	0,59	0,10
PCB 189	2070	505	2041	13,4	379	759	37	0,20	0,04
								U=	80,33
							WHO-TEQ	U_{TEQ} (K=2)	U_{TEQ} (%)
							517	160	31

2.4. Article científico: “Analytical approach and occurrence for the determination of mass concentration of PCDD/F and dl-PCB in flue gas emissions using long-term sampling devices”

J. Rivera-Austrui, K. Martínez, M.A. Adrados, M. Abalos, E. Abad.

Science of the Total Environment 435-436 (2012) 7-13



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Analytical approach and occurrence for the determination of mass concentration of PCDD/PCDF and dl-PCB in flue gas emissions using long-term sampling devices

J. Rivera-Austrui, K. Martínez, M.A. Adrados, M. Abalos, E. Abad*

Laboratory of Dioxins, Environmental Chemistry Department, IDAEA-CSIC, J. Girona 18-26, Barcelona 08034, Spain

HIGHLIGHTS

A method for the analysis of PCDD/Fs and dl-PCBs in samples from long-term sampling systems is presented. Long-term sampling systems have proved to be suitable for the simultaneous sampling of PCDD/Fs and dl-PCBs. A criteria for the aliquot size to be used in analysis is set-up depending on sampling time and thermal process. The proposed methodology was tested on samples from incinerators and cement kilns.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 May 2012
Received in revised form 8 June 2012
Accepted 27 June 2012
Available online xxx

Keywords:

PCDD/PCDF
dl-PCB
EN-1948
Emissions
Long-term sampling
Method validation

ABSTRACT

In this work, a reliable methodology for the simultaneous analysis of PCDD/PCDF and dioxin-like PCB (dl-PCB) in flue gas emissions collected using continuous sampling devices is proposed. The analytical scheme followed the minimum requirements described in the EU standard EN-1948:1,2,3,4 according to samples containing large amounts of dioxins and dl-PCBs or samples collected over a long period of time of about 4 weeks. Parameters, such as reproducibility, precision, limits of detection (LOD), limits of quantification (LOQ), extract aliquot size, analytical blanks, extraction efficiency, as well as the amount of internal standards required for an accurate determination, were assessed.

The findings demonstrate the suitability of the proposed analytical scheme for the analysis of PCDD/PCDF and PCB in samples collected using long-term sampling devices. The analysis of five different 5% v/v sample aliquots reported %RSD values lower than 10% for all of the 29 congeners at both low and high levels. Similarly, %RSD values were 3.2 and 2.0 for the low level samples and 0.9 and 1.1%RSD for the high level extracts for PCDD/PCDF and dl-PCB, respectively expressed in total TEQ units. Re-extraction provided values less than 3%, expressed in TEQ. Based on blank analyses, LOD values of 100 pg I-TEQ for PCDD/PCDF and 10 pg WHO-TEQ for dl-PCB were achieved when 5% v/v aliquots were analyzed.

Finally, the proposed analytical approach was tested with samples from a wide range of combustion processes such as hazardous and municipal waste incinerators, as well as cement kilns (with and without waste co-incineration).

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In Europe, dioxin stack emission determinations are based on manual short-time samplings for a minimum of 6 h, according to the standard EN-1948 part 1. European directive 2000/76/CE on waste incineration sets the dioxin emission limit for stationary sources (0.1 ng I-TEQ/N m³) and refers to this standard to verify the conformity of plant emissions twice a year. Nevertheless, apart from short-term measurements, long-term sampling systems are capable of permanently sampling in the stack and allow for semi-continuous determination (continuous long-term sampling and analytical determination in the laboratory). Since this approach allows the integration of longer sampling periods, more reliable and accurate results on PCDD/PCDF and

dl-PCB plant emissions are obtained. This has led to the generalized use of long-term systems, either by the interest of plant operators or by regulatory purposes as continuous monitoring of dioxins has been obligatory for incinerator plants in Belgium since 2000 (Reinmann, 2011) and in France since the end of 2011 (Ministère de l'énergie, de l'énergie, du développement durable et de la mer, 2010). Recently, the Lombardia region (Italy) also recommended the installation of long-term sampling systems for all regional municipal waste incinerators (Reinmann et al., 2010).

In addition to the use of these systems for plant emission control, reliable data obtained has also proven to be a useful tool for plant operation protocol improvements (Löthgren and Van Bavel, 2005; Neuer-Etscheidt et al., 2006) as well as for the update (Rivera-Austrui et al., 2011; Tejima et al., 2007) of emission factors used for implementing national emission inventories requested by the Stockholm Convention by means of Regulation (EC) No. 850/2004 of the European

* Corresponding author. Tel.: +34 93 4006100; fax: +34 93 2045904.
E-mail address: esteban.abad@idaea.csic.es (E. Abad).

Parliament on POPs. Until now, emission inventories have been based mainly on short-term measurements, which cover less than 2% of the total operation plant time and are in many cases performed at the best operating conditions. In this regard, first experiences with continuous (UNEP, 2002) monitoring of air emissions revealed that, as several operational procedures such as start-up, shut-down or upset conditions are not included in the sample, standard stack tests underestimate dioxin emissions (Tejima et al., 2007; Wang et al., 2007; Kawamoto et al., 2007; Hattori et al., 2007). At the same time, other experiences on state of the art hazardous waste incinerators demonstrated previous overestimations in the emissions factor (Rivera-Austrui et al., 2011). Therefore, long-term sampling measurements, covering almost the whole plant operation time, represent a valuable contribution in this field.

At the same time that the use of long-term sampling systems has been increasing in the last years, several national certification agencies have evaluated these systems in terms of reliability, isokineticism, and uncertainty (Mayer et al., 2000; UK Environment Agency, 2006). The performance of long-term sampling methods has also been compared against short-term methods (Löthgren and Van Bavel, 2005; Reinmann et al., 2006; Horie et al., 2007). In addition to that, beyond the certification of sampling systems, there is a need for standardization of the whole analytical methodology based on continuous monitoring of samples for the determination of PCDD/PCDF and dl-PCB, even when the latter only represent approximately 3% of the TEQ of samples emitted from incinerators (Sakai et al., 1993; Sakurai et al., 2003). As a consequence, since 2008, the Working Group 1 of the European Committee for Standardization (CEN/TC 264 WG 1) has been working on a project to establish minimum requirements for long-term sampling and analysis of PCDD/PCDF and dl-PCB, to be added as Part 5 of the EN 1948 standard.

Although several studies have been published related to continuous monitoring uses, little information has been published on the analytical treatment of these samples, which are mainly characterized by a far higher amount of sampled volume, resulting in higher amounts of analytes of interest as well as a number of interfering compounds. Therefore, new approaches on the analytical procedure routinely applied to short-term samples (EN1948:2006) must be implemented when long-term samples are the subject of study.

The aim of this work is to develop an analytical strategy for the accurate determination of mass concentration of both, PCDD/PCDF and dl-PCB in stack gas emission samples collected by long-term sampling devices. Robustness and reliability of the method are proved by means of validation tests, and experiences from real samples issued from a wide range of industrial processes are discussed.

2. Materials and methods

2.1. Sampling

Samples were collected in four different plants, covering a wide range of industrial processes, such as a hazardous waste incinerator (Rivera-Austrui et al., 2011), a municipal waste incinerator and two cement plants, one using only conventional fuel (coke) and the other one co-incinerating waste material (tires, sludge, wood) as alternative fuel (Rivera-Austrui et al., 2010). The diversity of locations produced samples ranging from low to high content of PCDD/PCDF and dl-PCB, thus covering a wide range of sample concentrations. Sampling collection episodes were mainly issued not only from monthly emission monitoring programs, with an average sampled volume of 350 N m³, but also from longer sampling periods (75 days, 1215 N m³) and spot measurements (6 to 8 h, 8 N m³). As a result, the robustness of the analytical procedure was tested against different and complex matrices as well as large concentration ranges.

All samples were collected using a long-term device (Dioxin MonitoringSystem®, Monitoring Systems, Bad Voeslau, Austria) (Steiner, 2003). Briefly, the system is based on the dilution method described in

EN-1948 part 1. Flue gas is isokinetically transferred by the alternate use of two titanium probes to a thermostatic mixing chamber, where the gas is mixed with purified dry air to achieve a temperature of 40 °C, which allows PCDD/PCDF and dl-PCB collection without the presence of condensates. In addition, the system provides continuous data on the humidity content of sampled gas, which is used to normalize the gas volume. The diluted gas passes through a cartridge consisting of a particle filter (with minimum efficiency of 99.5% for 0.3 µm mean diameter particles), followed by two dry polyurethane foams separated by a layer of 20 g of Amberlite XAD-2 that traps the PCDD/PCDF and dl-PCB present in the gas. The whole sampling process is controlled by the addition of labeled standard solutions EN-1948SS and P48SS (Wellington Laboratories, Guelph, Canada) applied on the amberlite layer placed between polyurethane foams and corrugated particle filter. This sampling standard contains 4000 pg of ¹³C-1,2,3,7,8-PeCDF and ¹³C-1,2,3,7,8,9-HxCDF, 8000 pg of ¹³C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF and 10,000 pg of ¹³C-PCB-60, ¹³C-PCB-127 and ¹³C-PCB-159 respectively, which represent an extra amount of sampling standard of approximately 10 fold with respect to the quantities described in EN-1948 for samples collected over a period of time of 8 h.

2.2. PCDD/PCDF and dl-PCB analysis

In this work, one of the main issues of the study approach was to overcome the problems derived from the expected large amounts of PCDD/PCDF and dl-PCB, as well as the interferences present in long-term samples, in comparison to those existing in short-term samples. To this end, the strategy consisted of selecting an adequate aliquot of the raw extract that simulates a 6 to 8 h sample suitable to be analyzed following the main steps described in well-established methodologies, such as the European Standard EN-1948 parts 2, 3 and 4.

2.2.1. Chemical reagents and standard solutions

Adsorbent sampling media, such as Amberlite XAD-2 and polyurethane foams (PUFs) were supplied by Supelco (Supelco, Bellefonte PA, USA) and MonitoringSystems GmbH (Bad Voeslau, Austria), respectively. Standard solutions used for sampling, instrument calibration and quantification (EN-1948 CS-1 to CS-5, EN-1948 ES, EN-1948 SS, EN-1948 IS for PCDD/PCDF and P48-W-CS1 to CS5, P48-W-ES, P48-SS and P48 RS) were from Wellington Labs. (Guelph, Ontario, Canada). Certified reference materials (BCR-490, 1996; BCR-615, 2002) were purchased from the Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, Geel, Belgium) for quality assurance and quality control (QA/QC). The solvents used in sample preparation steps (acetone, dichloromethane, toluene, ethyl acetate, n-hexane and isooctane) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Nonane and tetradecane were obtained from Fluka (Fluka Chemie GmbH, Switzerland). Perfluorokerosene (PFK), low boiling grade for mass spectrometry, was obtained from Sigma Aldrich (Spain).

2.2.2. Extraction and clean-up

Sampling media (segmented polyurethane foams, Amberlite and filter) were introduced in a Soxhlet with the filter at the bottom where an acid treatment with 3 M HCl for 24 h was applied in order to break the matrix and remove PCDD/PCDF and dl-PCB from the particulate matter. Prior to extraction, sampling adsorbent media were spiked with 4000 pg of tetra- to hexa-labeled compounds and 8000 pg of hepta- to octa-labeled compounds for PCDD/PCDF and 10,000 pg of each labeled congener for dl-PCB. These amounts of standards represent a tenfold increase with respect to the regular procedure described in the EN-1948 standard, but is necessary to maintain the concentration of labeled compounds in the vial before injection at the same level of those present in the calibration curve when the following steps of the analysis are performed with a 5% aliquot of the extract. An acid treatment with 3 M HCl for 2 h was applied to the filter in order to break the matrix and remove PCDD/PCDF and dl-PCB from the particulate

matter. After 2 h, samples were Soxhlet extracted for 24 h with 950 mL of toluene. Finally the extract was concentrated in a rotary evaporator (Büchi, Switzerland) and then transferred to n-hexane prior to clean-up. From this point on, a 5% aliquot of the extract was taken to emulate a short-term sample analysis with the only difference that an extra clean-up step was performed to the aliquot in order to remove major interferences. This manual clean-up step consisted on a column (top: 140 g acidic silica modified with 44% sulphuric acid w/w; bottom: 70 g basic silica modified with 33% sodium hydroxide w/w) conditioned with 300 mL of hexane. The target compounds were then eluted with 600 mL of the same solvent. Finally, the partially purified extract was applied to the classical clean-up stage consisting on an automated clean-up performed by means of Power Prep™ system (FMS Inc., Boston, USA) based on solid–liquid adsorption chromatography on a sequential array of three different pre-packed Teflon columns: multilayer silica, alumina and PX-21 carbon adsorbents, respectively (FMS Inc., Boston, USA).

Clean fractions were transferred into vials and reconstructed to a final volume of 25 μ L in nonane containing 1000 pg of each labeled compound (PCB-70, PCB-111, PCB-169) in the case of dl-PCB and 400 pg of both 1,2,3,4-TCDD and 1,2,3,7,8,9-HxCDD for dioxins, as indicated in the European Standard EN-1948.

2.2.3. HRGC–HRMS analysis

Instrumental analyses were performed on a gas chromatograph (Agilent 6890N, USA) fitted with a DB-5 ms (60 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μ m film thickness) fused silica column (J&W Scientific, CA, USA) in the case of PCDD/PCDF or with a DB-XLB (60 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μ m film thickness) fused silica column in the case of dl-PCB. The GC was connected through a heated transfer line, kept at 280 °C, to a high resolution mass spectrometer (Waters, AutoSpec Ultima NT, UK) controlled by Masslynx data system and operated in SIM mode at 10,000 resolving power (10% valley definition).

Quantification of PCDD/PCDF and dl-PCB was performed using the isotopic dilution method and following minimum requirements described in EN-1948:3.4. Relative response factors were calculated for each individual analyte by the analysis of six different calibration solutions for PCDD/PCDF and dl-PCB, previously described in the chemical reagents and standard solutions section. TEQ values were calculated in the upper bound. Limits of detection and quantification were based on the analysis of 7 blank samples covering the whole analytical process.

2.2.4. Quality control criteria

Quality criteria were based on the applications of quality control (QC) and quality assurance (QA) measures, including the analysis of procedural blanks, analysis of certified reference materials (BCR-490, BCR-615) or participation in intercalibration exercises as a current quality policy of our laboratory. In this study, special emphasis was put on the differences between the procedures used for the analysis of continuous samples and those used for short-term samples. Extraction efficiency was tested in order to confirm that no more than 5% of the target compounds content was present in the second repeated extraction (EN-1948:2). Moreover, extract homogeneity and representativeness of the 5% aliquot were assessed by analyzing five different aliquots of the same extract for both high and low level sample extracts (200 and 11 total I-TEQ ng, respectively).

As the dilution effect of using an aliquot affects the limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) of the method, this was re-evaluated following the method described by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (Mocak et al., 1997). This method is based on a statistical evaluation of the whole analytical procedure being applied to blank samples, consisting in this case of new sampling adsorbents composed of a particle filter, two polyurethane foams and 20 g amberlite XAD-2. The limit of detection was defined as “average value from blank + 3 SD”, whereas the limit of quantification (LOQ), referred to as the lowest concentration of a

target substance determined with an acceptable level of repeatability precision and trueness, was defined as “average value from blank + 10 SD”.

3. Results and discussion

3.1. Prioritization study

Analytical strategies were based on the emulation of a short-term sample by the use of only a fraction of the extract. The mean volume obtained in monthly sampling period samples was approximately 350 N m³, roughly 35–40 times the short-term sampling volume. Since the expected levels of analytes might vary from one sample to another, different aliquot sizes ranging from 5% to 50% v/v were evaluated to obtain a reasonable compromise between the analyte concentration, matrix effect, and limit of detection. In general, unacceptable chromatograms with analytes at levels out of the calibration range by many orders of magnitude or which presented saturated peaks for aliquots higher than 10% v/v were obtained for PCDD/PCDF and dl-PCB. The existence of interfering peaks was observed as well. Reference mass check windows showed variability in terms of linearity higher than 20% or even more when 50% analysis is performed.

On the contrary, analyses based on 5% aliquots from different combustion processes (hazardous and urban waste incineration, cement kilns) resulted in good clean-up performances leading to chromatographic profiles with no interfering compounds (bottom right side). For this aliquot size, chromatograms also showed balanced native and labeled signals, in concentrations within the range of the calibration curves. Therefore, working with a 5% aliquot was selected for routine analysis of long-term samples from the majority of processes, as this allows good performance of the clean-up steps, as well as adjustment of the amount of native levels injected to those of the calibration curve.

Moreover, an interesting question related to quality assurance measures concerns the lock-mass, which constitutes an important assessment tool for the quality of the cleanup. In this case, the lock-mass for each m/z group presented a large variation when 50% v/v aliquot was analyzed. This was not observed for aliquot sizes of 5% v/v. This indicated no influence of existing interferences, which might reduce the sensitivity and tuning of the mass spectrometer. Nevertheless, the presence of some interfering peaks when 5% aliquots were processed with only conventional clean-up proved the suitability of adding the extra clean-up step.

Analytical recoveries fulfilled the minimum requirements described in EN-1948 part 3 and part 4 for PCDD/PCDF and dl-PCB. Sampling recoveries were also compliant with the requirements for PCDD/PCDF but more volatile PCB presented low recoveries of approximately 20–50% for sampling periods longer than 7 days. Adding a layer of XAD-2 (20 g) between polyurethane foams and filter significantly increased the sampling recoveries of these compounds to values of approximately 80–110% for sampling periods up to two months. Results obtained during a two year survey of hazardous waste incineration plant emissions using this analytical approach were previously reported (Rivera-Austrui et al., 2011).

Exceptionally, samples from cement kilns with conventional fuel, issued from sampling times of few days, or samples issued from manual intercomparison measurements of approximately 8 N m³, that were in the low picogram level, presented low native signals when a 5% aliquot was analyzed and therefore were analyzed using a 50% aliquot. A criterion for the aliquot to be used for the analysis is discussed in Section 3.5 using real examples.

3.2. Extraction efficiency

The effectiveness of the extraction procedure was tested by performing a repeated extraction (24 h) of already extracted sampling adsorbent media from a high concentration sample (79 ng I-TEQ from hazardous incineration emission). The figures revealed a value of

Table 1
Results of the re-extraction of a high PCDD/PCDF content sample from a hazardous waste incinerator.

	Results (total pg)		Re-extracted amount (%)
	Sample	Re-extraction	
2,3,7,8-TCDF	2402	2.9	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	3191	7.2	0.2
2,3,4,7,8-PeCDF	5445	7.6	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	5850	7.8	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	5355	11.1	0.2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6961	16.8	0.2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	364	5.0	1.4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	19,428	44.5	0.2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1453	6.0	0.4
OCDF	4894	30.0	0.6
2,3,7,8-TCDD	326	3.1	0.9
1,2,3,7,8-PeCDD	1404	7.6	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1331	9.3	0.7
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2579	7.6	0.3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1385	6.5	0.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	7351	40.0	0.5
OCDD	8585	82.4	1.0
Total I-TEQ (total pg)	6829	18.8	0.3
EN1948 requirement			<5%

0.019 ng I-TEQ (0.3% of the first extraction). In addition, individual congener extraction efficiencies ranged from 0.1 to 1.4% (Table 1), values in agreement with the European standard requirements (<5% for all congeners).

3.3. Representativeness of the selected aliquot (5% v/v)

As the 5% v/v aliquot achieved an appropriate balance between the desired characteristics for most routine long-term samples analyzed, the homogeneity of the extract was assessed with five different 5% v/v aliquots, each at two different levels. The resulting data for low (hazardous waste incinerator: 11 total I-TEQ ng) and high (urban waste incinerator: 200 total I-TEQ ng) levels are given in Table 2. Reliable data was attained with an acceptable %RSD, even for the low levels, exhibiting values lower than 10% for all congeners. In terms of total TEQ, %RSD resulted in approximately 3% and 2% for PCDD/PCDF and dl-PCB respectively. As expected, higher concentrations showed lower RSD values for both dioxins and dl-PCB.

3.4. Limits of detection and quantification

Table 3 shows the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) achieved for the analytical procedure when using an aliquot of 5% v/v of the extract. The LOD values varied from 30 to 400 pg for PCDD/PCDF and from 100 to 1000 pg for dl-PCB (except PCB-118 which showed a higher value of 4000 pg due to its relatively high concentration in air samples). These limits were very low in comparison to the concentrations determined in real long-term samples and are in accordance, if we take in consideration the dilution ratio effect, with the LOD and LOQ values obtained during validation of short-term sample analysis previously reported (Martínez et al., 2009). Furthermore, in almost all cases, the levels determined in blanks for all the congeners were non-detectable.

3.5. Case study: application to real samples

The analytical approach was applied to different real samples, in which variability, in terms of concentration, aliquot size or sampled volume, played an important role in achieving reliable data. The results discussed are presented in Table 4.

The first sample corresponds to a state of the art urban waste incineration plant, which met the environmental standard for PCDD/PCDF of 0.1 ng I-TEQ/N m³. This case constitutes a typical routine sample,

Table 2
Results of 5 different aliquots from the same extract at low and high levels (X: average).

	Low level			High level		
	X (n=5) (total pg)	SD	RSD (%)	X (n=5) (total pg)	SD	RSD (%)
2,3,7,8-TCDF	1406	108	7.7	75,999	3085	4.1
1,2,3,7,8-PeCDF	3963	109	2.7	125,308	1412	1.1
2,3,4,7,8-PeCDF	9692	302	3.1	160,562	4806	3.0
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8765	524	6.0	107,696	1190	1.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	10,559	630	6.0	129,092	4223	3.3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	17,462	677	3.9	135,577	3049	2.2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	316	19	6.2	8989	226	2.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	36,331	1413	3.9	236,942	5116	2.2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2376	102	4.3	38,487	3878	9.8
OCDF	6418	371	5.8	91,711	1505	1.6
2,3,7,8-TCDD	145	6	4.4	19,221	560	2.9
1,2,3,7,8-PeCDD	1525	58	3.8	60,956	1172	1.9
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1320	40	3.0	35,876	602	1.7
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2897	211	7.3	69,854	1448	2.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1355	20	1.5	44,405	1292	2.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	7438	390	5.2	265,439	3446	1.3
OCDD	7740	358	4.6	206,780	1506	0.7
Total I-TEQ (total pg)	10,835	347	3.2	202,701	1916	0.9
PCB-81	431	22	5.2	7501	223	3.0
PCB-77	1591	36	2.3	21,433	371	1.7
PCB-126	5735	125	2.2	45,815	513	1.1
PCB-169	3777	59	1.5	37,685	1227	3.3
PCB-123	1024	47	4.6	9724	797	8.2
PCB-118	3243	215	6.6	11,146	688	6.2
PCB-114	301	24	8.0	3742	157	4.2
PCB-105	2197	76	3.5	16,594	589	3.5
PCB-167	2532	78	3.1	12,220	199	1.6
PCB-156	5964	152	2.6	30,228	1785	5.9
PCB-157	2805	91	3.3	26,339	1258	4.8
PCB-189	6547	108	1.6	43,113	1129	2.6
Total WHO-TEQ (total pg)	617	12	2.0	5000	55	1.1

Table 3
Sampling and analytical blank sample results using the proposed analytical procedure with a 5% aliquot (n=7, X=average).

	X (pg)	RSD (%)	X + 3SD (pg)	X + 10SD (pg)
2,3,7,8-TCDF	15	30	28	59
1,2,3,7,8-PeCDF	30	41	66	151
2,3,4,7,8-PeCDF	31	42	70	162
1,2,3,4,7,8-HxCDF	23	41	50	115
1,2,3,6,7,8-HxCDF	23	43	53	123
2,3,4,6,7,8-HxCDF	29	42	65	149
1,2,3,7,8,9-HxCDF	34	40	75	172
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	39	72	122	317
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	28	63	81	204
OCDF	127	49	316	755
2,3,7,8-TCDD	18	45	42	98
1,2,3,7,8-PeCDD	51	40	111	252
1,2,3,4,7,8-HxCDD	48	29	90	188
1,2,3,6,7,8-HxCDD	51	46	123	289
1,2,3,7,8,9-HxCDD	47	29	88	183
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	72	64	212	539
OCDD	199	39	432	976
Total I-TEQ (total pg)	89	32	173	369
PCB-81	124	39	269	607
PCB-77	394	11	523	825
PCB-126	117	15	170	295
PCB-169	61	23	103	202
PCB-123	180	22	301	584
PCB-118	2591	21	4209	7987
PCB-114	93	17	140	249
PCB-105	726	18	1123	2049
PCB-167	145	38	310	695
PCB-156	304	33	604	1303
PCB-157	58	18	90	163
PCB-189	71	27	129	265
Total WHO-TEQ (total pg)	13	14	18	31

Table 4
Comparison of native PCDD/PCDF injected levels when using 50%, 20% or 5% aliquots versus calibration range.

Urban waste incineration		Sampling volume: 307 N m ³ (approx. 20 days)			ng I-TEQ/N m ³ : 0.068			Final volume: 25 µL		
		50% aliquot			20% aliquot			5% aliquot		
Compound	Total pg in sample	Injected pg	Calibration lower point	Calibration lower point	Injected pg	Calibration lower point	Calibration lower point	Injected pg	Calibration lower point	Calibration lower point
2,3,7,8-TCDF	4840	97	*	*	39	CS4	CS5	10	CS3	CS4
1,2,3,7,8-PeCDF	11,135	223	*	*	89	CS4	CS5	22	CS3	CS4
2,3,4,7,8-PeCDF	14,202	284	*	*	114	CS4	CS5	28	CS3	CS4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	12,707	254	*	*	102	CS4	CS5	25	CS3	CS4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	15,314	306	*	*	123	CS4	CS5	31	CS3	CS4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	17,401	348	*	*	139	CS4	CS5	35	CS4	CS5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1084	22	CS3	CS4	9	CS2	CS3	2	CS3	CS4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	37,473	749	*	*	300	CS4	CS5	75	CS4	CS5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4214	84	CS4	CS5	34	CS3	CS4	8	CS3	CS4
OCDF	13,953	279	*	*	112	CS4	CS5	28	CS3	CS4
2,3,7,8-TCDD	1319	26	CS3	CS4	11	CS3	CS4	3	CS2	CS3
1,2,3,7,8-PeCDD	6005	120	CS4	CS5	48	CS4	CS5	12	CS2	CS3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	5541	111	CS4	CS5	44	CS4	CS5	11	CS2	CS3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	13,642	273	*	*	109	CS4	CS5	27	CS2	CS3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7990	160	*	*	64	CS4	CS5	16	CS2	CS3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	54,695	1094	*	*	438	*	*	109	CS2	CS3
OCDD	42,878	858	*	*	343	*	*	86	CS2	CS3
Cement kiln w/co-incineration		Sampling Volume: 8 N m ³ (approx. 8 h)			ng I-TEQ/N m ³ : 0.009			Final volume: 25 µL		
		50% aliquot			20% aliquot			5% aliquot		
	Total pg in sample	Injected pg	Calibration lower point	Calibration upper point	Injected pg	Calibration lower point	Calibration upper point	Injected pg	Calibration lower point	Calibration upper point
2,3,7,8-TCDF	211	4.2	CS3	CS4	1.7	CS2	CS3	0.42	CS1	CS2
1,2,3,7,8-PeCDF	25	0.5	CS1	CS2	0.2	CSL	CS1	0.05	*	*
2,3,4,7,8-PeCDF	69	1.4	CS1	CS2	0.6	CS1	CS2	0.14	CSL	CS1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	10	0.2	CSL	CS1	0.1	CSL	CS1	0.02	*	*
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6	0.1	CSL	CS1	0.05	*	*	0.01	*	*
2,3,4,6,7,8-HxCDF	10	0.2	CSL	CS1	0.08	CSL	CS1	0.02	*	*
1,2,3,7,8,9-HxCDF	6	0.1	CSL	CS1	0.05	*	*	0.01	*	*
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7	0.1	CSL	CS1	0.05	*	*	0.01	*	*
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2	0.04	*	*	0.02	*	*	0.004	*	*
OCDF	6	0.12	*	*	0.05	CS3	CS4	0.01	*	*
2,3,7,8-TCDD	5	0.09	CSL	CS1	0.04	*	*	0.01	*	*
1,2,3,7,8-PeCDD	4	0.08	CSL	CS1	0.03	*	*	0.01	*	*
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2	0.05	*	*	0.02	*	*	0.005	*	*
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2	0.05	*	*	0.02	*	*	0.005	*	*
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2	0.05	*	*	0.02	*	*	0.005	*	*
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6	0.1	CSL	CS1	0.05	*	*	0.01	*	*
OCDD	16	0.3	CSL	CS1	0.12	*	*	0.03	*	*
Cement kiln conventional fuel		Sampling volume: 122 N m ³ (approx. 7 days)			ng I-TEQ/N m ³ : 0.0014			Final volume: 25 µL		
		50% aliquot			20% aliquot			5% aliquot		
	Total pg in sample	Injected pg	Calibration lower point	Calibration upper point	Injected pg	Calibration lower point	Calibration upper point	Injected pg	Calibration lower point	Calibration upper point
2,3,7,8-TCDF	894.1	17.9	CS4	CS5	7.2	CS3	CS4	2	CS2	CS3
1,2,3,7,8-PeCDF	97.4	1.9	CS2	CS3	0.8	CS1	CS2	0.2	CSL	CS1
2,3,4,7,8-PeCDF	104.4	2.1	CS2	CS3	0.8	CS1	CS2	0.2	CSL	CS1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	19.1	0.4	CS1	CS2	0.2	CSL	CS1	0.04	*	*
1,2,3,6,7,8-HxCDF	15.2	0.3	CSL	CS1	0.12	CSL	CS1	0.03	*	*
2,3,4,6,7,8-HxCDF	16.9	0.3	CSL	CS1	0.14	CSL	CS1	0.03	*	*
1,2,3,7,8,9-HxCDF	12.0	0.2	CSL	CS1	0.10	CSL	CS1	0.02	*	*
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	18.5	0.4	CSL	CS1	0.15	*	*	0.04	*	*
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	5.1	0.10	CSL	CS1	0.04	*	*	0.01	*	*
OCDF	10.5	0.2	CSL	CS1	0.08	*	*	0.02	*	*
2,3,7,8-TCDD	17.5	0.3	CS1	CS2	0.14	CSL	CS1	0.03	*	*
1,2,3,7,8-PeCDD	28.4	0.6	CS1	CS2	0.23	CSL	CS1	0.06	*	*
1,2,3,4,7,8-HxCDD	15.4	0.3	CSL	CS1	0.12	CSL	CS1	0.03	*	*
1,2,3,6,7,8-HxCDD	26.1	0.5	CS1	CS2	0.21	CSL	CS1	0.05	*	*
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19.1	0.4	CS1	CS2	0.15	CSL	CS1	0.04	*	*
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	47.9	1.0	CS1	CS2	0.38	CSL	CS1	0.10	*	*
OCDD	57.7	1.2	CS1	CS2	0.46	CSL	CS1	0.12	*	*

* Out of calibration range.

Table 5

Proposal of criterion for the aliquot selection of the total extract and amounts of ¹³C-labeled chlorinated PCDD/PCDF and dl-PCB congeners in pg to be added to the adsorbent before sampling for measurement of 0.1 ng I-TEQ/m³ in function of sampling volume.

	<50 m ³	50 to 150 m ³	> 150 m ³
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	400	2000	4000
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	400	2000	4000
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	8000	4000	8000
¹³ C ₁₂ -PCB-60	1000	5000	10,000
¹³ C ₁₂ -PCB-127	1000	5000	10,000
¹³ C ₁₂ -PCB-159	1000	5000	10,000
Aliquot (%)	50	10	5
Final volume (μL)	25	25	25
¹³ C-PCDD/F concentration	8	8	8

with a long sampling period of 20 days, a sampled air volume of 307 N m³, and a level of PCDD/PCDF of 0.068 ng I-TEQ/N m³. In this case, it is suggested to analyze a 5% v/v aliquot of the raw extract, which results in levels of all congeners in the medium range of the calibration curve, as analysis based on a 50% aliquot would result in most of the congeners being out of the calibration range, over the CS5 level. Although, a more concentrated calibration solution is commercially available (CS6), it is not currently used because at this concentration chromatograms present saturated peaks. The second sample refers to a cement kiln plant, in which alternative fuels are currently employed. Sampling periods of 8 h provided sampled volumes of 8 N m³, and levels of 0.009 ng I-TEQ/N m³ were achieved. This is a classical case in which an aliquot greater than 5% v/v is needed in order to keep the compound levels within the calibration range (Table 4). Increasing the aliquot size did not present any drawbacks as this sample behaved like a short-term sample in terms of analyte and interfering compound levels. Whereas, analysis of a 5% v/v aliquot would lead almost all congeners below the least concentrated calibration point (CS1), with the exception of 2,3,7,8-TCDF and 2,3,4,7,8-PeCDF.

The third example illustrated a cement kiln plant operating with conventional fuel (coke). Sampling of 122 N m³ was accomplished within 7 days and low levels of PCDD/PCDF of 0.0016 ng I-TEQ/N m³ were obtained. This is a classical case in which the analysis of 50% of the raw allowed one to keep analyte concentrations in the calibration range.

Table 5 shows a proposal of the criteria for choosing the fraction of the extract to be used in function of the volume of flue gas sampled. The table also shows the amount of sampling standard to be spiked in order to maintain the concentration of labeled compounds within the same range as those present in the calibration curve. Extraction standards have to be at same concentration as the sampling standards. This approach, based on aliquot selection and sampled flue gas volume, makes it possible to validly use this open ‘criterion’ for all kinds of combustion processes. This criterion takes special attention since in many occasions information on process conditions during the sampling is not available for analysts, and the aliquot size selection based on the mass concentration of analytes must be estimated based on other parameters. On the contrary, the analyst should be able to adjust the aliquot size when the expected content in TEQ of the sample can be estimated (i.e., previous data, etc.).

4. Conclusions

The analytical procedure presented in this work proved to be appropriate for the simultaneous analysis of PCDD/PCDF and dl-PCB in emission samples collected with long-term sampling systems, providing the laboratories with an effective tool for adapting the EN-1948 methodologies applied to short-term samples issued from continuous monitoring devices. Specific differences within the procedures used for long-term sample analysis and those applied for

short-term sample analysis were successfully assessed for long-term analysis method validation. A criterion was proposed for the aliquot selection and the corresponding standard amounts to use to perform the analysis, depending on sampled gas volume.

Acknowledgments

The authors wish to thank the Ministerio de Economía y Competitividad for financial support to project CTQ2011-23618.

References

CRM 490. The Certification of the Contents (Mass Fractions) of Five Polychlorodibenzo-p-Dioxins (D48, D54, D66, D67, D70) and Ten Polychlorodibenzofurans (F83, F94, F114, F114, F121, F124, F130) in Fly Ash. European Commission, BCR Information Series. Reference Materials. Report EUR 16888 EN, 1996.

CRM 615. The Certification of the Contents (mass fractions) of Seven Polychlorodibenzo-p-Dioxins (D48, D54, D66, D67, D70, D73, D75) and Ten Polychlorodibenzofurans (F83, F94, F114, F114, F121, F124, F130, F131, F134, F135) in Low Level Fly Ash. European Commission, BCR Information Series. Reference Materials. Report EUR 20283 EN, 2002.

Council Directive 2000/76/EC of 4 December 2000 on the waste incineration, Official Journal 28/12/2000, L 332/91-111.

EN-1948 Parts 1,2,3, 4. European Standard, Stationary Source Emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Brussels: European Committee for Standardization; 2006.

Hattori S, Takaoka M, Matsumoto T, Oshita K, Takeda N, Tejima H, et al. Effect of de novo dioxin synthesis from boiler dust on dioxins emission from irregular operation of MSW Incinerator. *Organohalogen Compd* 2007;69:182–5.

Horie Y, Yamamoto Y, Murotsu K, Reinmann J. Comparison of the performance of long-term automated sampling method of Amesa and those of JIS-TYPE I and TYPE III manual sampling methods for dioxins in flue gas. *Organohalogen Compd* 2007;69:1305–8.

Kawamoto K, Watanabe N, Asada S, Fujiyoshi H, Miyata H, Watanabe G, et al. Dioxin surrogate under startup conditions of municipal waste incinerator. *Organohalogen Compd* 2007;69:182–5.

Löthgren JC, Van Bavel B. Dioxin emissions after installation of a polishing wet scrubber in a hazardous waste incineration facility. *Chemosphere* 2005;61:405–12.

Martínez K, Rivera-Austrui J, Adrados MA, Abalos M, Llerena JJ, van Bavel B, et al. Uncertainty assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated biphenyl analysis in stationary source sample emissions in accordance with the impending European standard EN-1948 using fly ashes. *J Chromatogr A* 2009;1216:5888–94.

Mayer J, Linnemann H, Becker E, Rentschler W, Jockel W, Wilbring P, et al. Certification of a long-term sampling system for PCDFs and PCDDs in the flue gas from industrial facilities. *Chemosphere* 2000;40:1025–7.

Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer. Arrêté du 3 août 2010 modifiant l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux. *J Off Répub Fr* 2010. [Texte 10 sur 126, 21 août].

Mocak J, Bond AM, Mitchell S, Scollary G. A statistical overview of procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques. *Pure Appl Chem* 1997;69:297.

Neuer-Etscheidt K, Nordsieck H, Liu Y, Ketrup A, Zimmermann R. PCDD/F and other micropollutants in MSWI crude gas and ashes during plant start-up and shut-down processes. *Environ Sci Technol* 2006;40:342–9.

Reinmann J, Roland W, Watson A. Continuous monitoring of unintentionally formed POPs listed under the Stockholm Convention (PCDDs/PCDFs, PCBs, HCB) using AMESA® long term sampling system. *Organohalogen Compd* 2006;70:521–6.

Reinmann J, Weber R, Haag R. Long-term monitoring of PCDD/PCDF and other unintentionally produced POPs—concepts and case studies in Europe. *Sci China Chem* 2010;53:1017–24.

Reinmann J. More than 10 years continuous emission monitoring of dioxins by long-term sampling in Belgium and Europe—experiences, trends and new results. *Organohalogen Compd* 2011;73:2209–12.

Rivera-Austrui J, Borrajo J, Martínez K, Adrados MA, Abalos M, Van Bavel B, et al. Assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran emissions from a hazardous waste incineration plant using long-term sampling equipment. *Chemosphere* 2011;82:1343–9.

Rivera-Austrui J, Martínez K, Abad E, Rivera J, Guede E, Mostajo J. El control de emisiones de contaminantes persistentes en la utilización de combustibles alternativos en la industria del cemento. *Rev Téc Cem Hormig* 2010;939:74–81.

Sakai S, Hiraoka M, Takeda N, Shiozaki K. Coplanar PCBs and PCDDs/PCDFs in municipal waste incineration. *Chemosphere* 1993;27:233–40.

Sakurai T, Weber R, Ueno S, Nishino J, Tanaka M. Relevance of coplanar-PCBs for TEQ emission of fluidized bed incineration and impact of emission control devices. *Chemosphere* 2003;53:619–25.

Steiner T. Long-term monitoring in the frame of the new European guideline EN1948-1. *Organohalogen Compd* 2003;66:787–90.

Tejima H, Nishigaki M, Fujita Y, Matsumoto A, Takeda N, Takaoka M. Characteristics of dioxin emissions at startup and shutdown of MSW incinerators. *Chemosphere* 2007;66:1123–30.

UK Environment Agency. Use of continuous isokinetic samplers for the measurement of dioxins and furans in emissions to atmosphere; 2006. ISBN: 1844325504.

United Nations Environment Programme. Stockholm Convention on persistent organic pollutants; 2002. Geneva, Switzerland.

Wang L, Hsi H, Chang J, Yang X, Chang-Chien G, Lee W. Influence of start-up on PCDD/F emission of incinerators. *Chemosphere* 2007;67:1346–53.

2.5. Aplicabilitat de l'espectrometria de masses en tàndem

L'objectiu en aquest apartat de la tesi és el d'avaluar la aplicabilitat de l'espectrometria de masses en tàndem emprant un sistema GC-APCI-QqQ(MS/MS) mitjançant l'ús d'un triple quadrupol de darrera generació, per a la determinació de dioxines i furans en mostres procedents de fonts d'emissions estacionàries.

En el camp de la determinació de CTD en fonts d'emissió, és particularment important fer un seguiment de la evolució de les tècniques que s'empren en l'anàlisi, donat que la viabilitat de una futura determinació in-situ en xemeneia dependrà de la existència d'equips suficientment robustos, fiables, i senzills d'operar, capaços de donar resultats reproduïbles en entorns industrials i a un menor cost.

En els darrers anys, hi ha hagut avenços significatius en una àmplia varietat de tècniques com a alternativa a la espectrometria de masses d'alta resolució de sector magnètic per a l'anàlisi de CTD. Entre aquestes tècniques cal citar la cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses en tàndem amb trampa de ions (GC-IT(MS/MS)) (Malavia i col., 2007; Malavia i col., 2008; Roszko i col., 2013), la cromatografia de gasos bidimensional (GC x GC) acoblada a un detector de captura d'electrons (ECD) (Danielsson i col., 2005) o a un espectròmetre de masses de temps de vol (ToF-MS) (Focant J.F i col., 2005) i la cromatografia de gasos acoblada a un triple quadrupol (Organtini i col., 2015). Aquestes tècniques han demostrat ser capaces de donar resultats fiables per a la determinació semi-quantitativa, qualitativa o com a mètodes de cribatge en l'anàlisi de CTD. Més particularment, la cromatografia de gasos acoblada a un triple quadrupol de nova generació operat en mode tàndem (GC-QqQ(MS/MS)) ha estat acceptada per primera vegada en els nous reglaments europeus de 2014 per a la determinació de PCDD/Fs i dl-PCBs en aliments per a consum humà i animal (Reglaments N^o 589/2014 i N^o 709/2014 de la Comissió Europea). Aquest important canvi, que suposa l'acceptació d'aquesta tècnica per a l'avaluació dels continguts màxims de CTD legislats en aliments, ha estat conseqüència de la capacitat d'aquesta tècnica d'obtenir de resultats fiables, degut a la millora no

només de la robustesa dels triple quadrupols, sinó també gràcies a l'aparició de noves fonts de ionització que han permès augmentar-ne la sensibilitat (García Bermejo i col., 2015). En efecte, és gràcies a aquesta evolució que la tècnica GC-QqQ(MS/MS) permet actualment l'acompliment dels criteris mínims a assolir establerts en les noves regulacions europees citades, els quals s'exposen a continuació:

- Registrar un mínim de dos ions precursors específics, cadascun amb els seu ió de transició corresponent específic produït, per a tots els analits marcats i natus
- Tolerància màxima permesa de les intensitats relatives del ió de $\pm 15\%$ per a ions de transició seleccionats produïts en comparació amb els valors calculats durant la calibratge per a la transició de cada analit.
- La resolució de cadascun dels quadrupols ha de ser igual o superior a la resolució de massa unitària (resolució suficient per separar dos pics d'una unitat de massa) amb la finalitat de minimitzar les possibles interferències amb els analits considerats
- Compliment de criteris en normes internacionalment reconegudes basades en GC-HRMS

Així doncs, en aquest apartat de la tesi, en el que es proposa una aproximació per a l'anàlisi de CTD procedents de fonts d'emissió estacionàries amb un sistema diferent de la GC-HRMS, s'ha emprat un espectròmetre de masses triple quadrupol de última generació en mode tàndem acoblat a un cromatògraf de gasos equipat amb una font de ionització química a pressió atmosfèrica (APCI). Per a dur a terme l'estudi s'ha emprat una col·lecció prou representativa deks extractes ja analitzats per GC-HRMS procedents de diferents processos de combustió i nivells de concentració per tal de comparar els resultats que s'obtenen amb la nova tècnica a avaluar.

Els extractes s'han analitzat amb l'equip representat a la Figura 2.9, format per un cromatògraf de gasos 7890A (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) acoblat a un triple quadrupol (Xevo TQ-S, Waters Corporation, Milford MA) equipat amb una font de ionització química a pressió atmosfèrica (APCI) i operat en mode Multiple Reaction

Monitoring (MRM) (Fig. 2.10). Aquestes anàlisis s'han dut a terme a l'Institut Universitari de Plaguicides i Aigües (IUPA) de la Universitat Jaume I de Castelló,

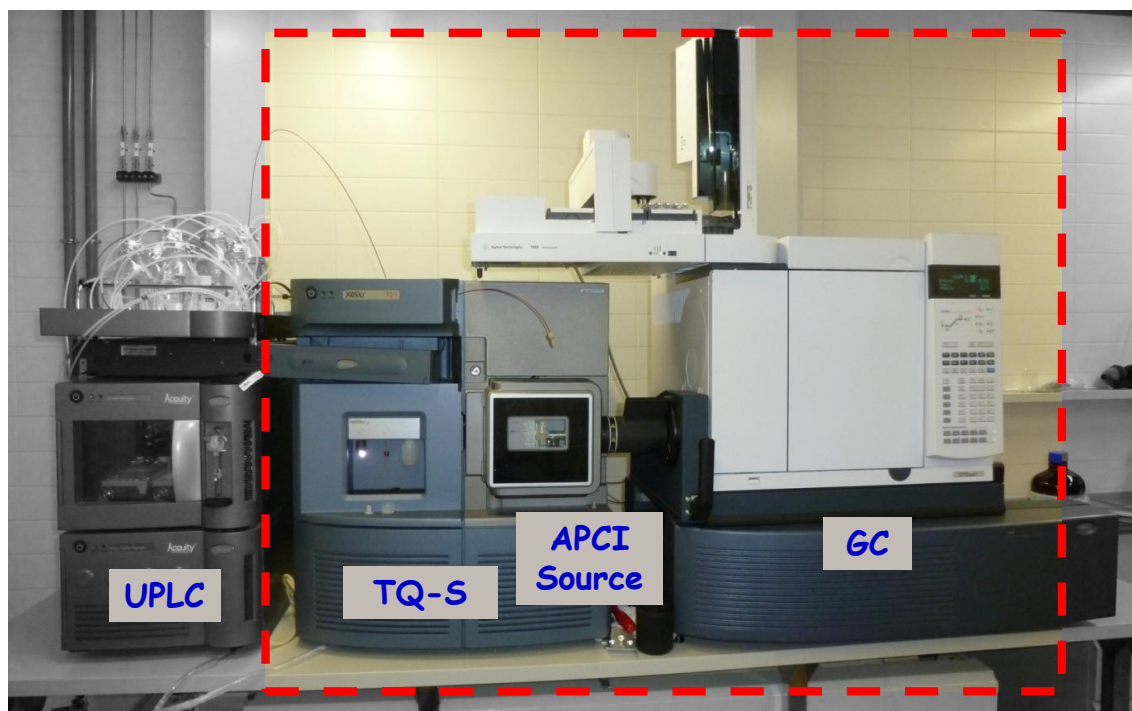


Fig.2.9. Instrument d'anàlisi: GC acoblat a triple quadrupol (Xevo TQ-S) amb ionització química a pressió atmosfèrica.

La configuració utilitzada presenta diferents avantatges que fan interessant i novedós l'ús d'aquesta tècnica. D'una banda, la utilització d'ionització química a pressió atmosfèrica és una tècnica de ionització feble que dóna lloc a una fragmentació molt baixa, i per tant permet obtenir una elevada senyal de l'ió molecular que és utilitzat com a ió precursor. D'altra banda, la alta velocitat en què un triple quadrupol de darrera generació és capaç de canviar de una transició MRM a una altra, permet el seguiment simultani de fins a centenars de transicions conservant una alta sensibilitat (Organtini i col., 2015).

L'APCI en GC/MS s'ha utilitat encara que poc des de principis dels anys 70 (Horning i col., 1973) per a l'anàlisi d'alguns compostos fins i tot per a les dioxines (Mitchum i Stalling, 1982) encara que amb uns límits de detecció relativament alts i sense arribar a assolir la selectivitat i la sensibilitat pròpies de la espectrometria de masses d'alta resolució.

No obstant això, el recent desenvolupament i comercialització d'un nou tipus de font a pressió atmosfèrica (Schiewek i col., 2008; McEwen, 2005) ha permès que aquesta tècnica sigui una clara candidata a competir amb la HRMS per a l'anàlisi dels contaminants orgànics persistents. En aquest sentit, també s'han provat satisfactòriament aplicacions en el camp de l'anàlisi de pesticides (Cherta i col., 2013), en l'anàlisi d'aliments, en el medi ambient, i per a l'anàlisi de fàrmacs (Organtini i col., 2015), i en el camp concret dels CTD s'ha provat en materials de referència certificats, en mostres ambientals, aire i extractes d'aliments destinats a consum humà i animal (Van Bavel i col., 2015).

La aportació en aquest camp que suposen els resultats que es presenten en aquesta tesi, fa preveure una acceptació en un futur proper de l'ús d'aquesta tècnica per a l'anàlisi de mostres procedents de fonts d'emissió estacionàries, ja sigui de mostres puntuals, o procedents de captadors en continu.

2.6. Article científic: “A new cost-efficient GC-tandem mass spectrometry technique, GC-APCI-(QqQ)MS/MS, for analyzing PCDD/Fs in stack gas emissions”

J Rivera-Austrui, Martinez K, Abad E, Ábalos M, Cherta L, Nacher J, Portoles T, Beltran J, Aristizabal B.H.

Enviat per a la seva publicació a la revista Chemosphere

Title: A NEW COST-EFFICIENT GC-TANDEM MASS SPECTROMETRY TECHNIQUE, GC-APCI-(QqQ)MS/MS, FOR ANALIZING PCDD/Fs IN STACK GAS EMISSIONS

Authors: J. Rivera-Austrui¹, K. Martínez¹, E. Abad*¹, M. Ábalos¹, L. Cherta², J. Nacher², T. Portoles², J. Beltran² and B.H. Aristizabal³.

Adress: ¹Laboratori de Dioxines. Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDÆA). Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Carrer Jordi Girona 18-24. 08034 Barcelona, SPAIN.

Tel: 93.400.61.00 E-mail: esteban.abad@idaea.csic.es

²Research Institute for Pesticides and Water (IUPA). Avda. Sos Baynat, s/n. University Jaume I, 12071 Castellón, Spain.

³Hydraulic Engineering and Environmental Research Group, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Manizales, Colombia

* Corresponding Author

Abstract

The suitability of gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry in its tandem operation mode (GC-QqQ(MS/MS)) for the quantification of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs, dioxins) in emissions samples has been assessed. For this purpose, a selected collection of extracts already analyzed by the reference method in European Standard EN1948 based on magnetic sector high resolution mass spectrometry (GC-HRMS). This set consisted on samples issued from long-term sampling systems in cement kilns with co-incineration, municipal solid waste and hazardous waste incinerators, and from manual method sampling systems from steel factories. The results provide first data about evaluation of this technique in emissions samples and ranged from 0.5 pg I-TEQ/Nm³ to 596 pg I-TEQ/Nm³. The agreement between the results obtained for the total TEQs (dioxins) on GC-QqQ(MS/MS) and GC-HRMS in all investigated samples were within the range of ±9% with lowest differences in samples coming from long-term systems, except for the one related to clinker kiln emission, which presented very low levels (down to the low pictogram levels). These results make GC-APCI-QqQ(MS/MS) suitable for the quantitative analysis of dioxins and a real alternative tool to the reference sector HRMS instruments.

Keywords: Dioxin-like polychlorinated biphenyls; Stack emission samples; Long term sampling; Gas chromatography; Polychlorinated dibenzo-p-dioxins; Triple quadrupole mass spectrometry.

1. Introduction

The reference method for the analysis of PCDD/Fs in emissions samples is the Gas Chromatography coupled to High Resolution Mass Spectrometry (GC-HRMS) operated in electron ionization (EI) mode (EN1948:2006) due to its high selectivity and sensitivity. Nevertheless, GC-HRMS is an expensive technology, requiring highly qualified infrastructures and operators. In this sense, the constant search of an alternative to the GC-HRMS for the analysis of those compounds in the last years has resulted in the appearance of different techniques such as Ion trap working in MS/MS

mode (Malavia et al., 2008) and Time of Flight (TOF) analyzers which have provided promising results but at the same time they have not been robust enough for the routine analysis of these pollutants (Eljarrat et al., 2002; Focant J.F et al., 2005).

Today, new generation of triple quadrupoles has shown a significant increase in their sensitivity making this technique suitable for the analysis of dioxin like compound even at low levels. These recent developments in APGC-MS/MS has resulted in very sensitive analytical applications for polycyclic aromatics hydrocarbons (PAHs) (Domeño et al., 2012), pesticides (Portoles et al, 2012), polybrominated diphenylethers (PBDEs) (Geng et al., 2014) and PCDD/Fs and PCBs (Kotz et al., 2011). On the other hand, novel soft-ionization techniques used in GC have been aimed to overcome one of the main drawbacks of the EI, its extensive fragmentation that in most cases produce the loss of the molecular ion in the EI mass spectra. Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) is characterized by a reduced fragmentation making possible to use the molecular ion as precursor ion, thus improving both sensitivity and selectivity of developed methods.

In this work, GC-MS/MS fitted with an APCI source is assessed for the analysis of emission from stationary sources. Achieved data are compared with the results obtained by GC-HRMS.

2. Materials and methods

2.1 Reagents and standards

All solvents (dichloromethane, acetone, toluene, ethyl acetate, isooctane and n-hexane) for organic trace analysis were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Tetradecane and nonane were from Fluka (Fluka chemie GmbH, Switzerland). Amberlite XAD-2 was obtained from Supelco (Supelco, Bellefonte PA, USA). Polyurethane foams (PUFs) as well as the filters were supplied by MonitoringSystems (MonitoringSystems, Wien, Austria). Multilayer silica, basic alumina and activated carbon were obtained from FMS Inc. (FMS Inc, Boston, USA). Perfluorokerosene (PFK) low boiling grade for mass spectrometry was from Sigma Aldrich (Spain). The PCDD/Fs selected for this study were the toxic ones, which have a toxic equivalence

factor (TEF) assigned by WHO (Van den Berg et al, 2006). Standard solutions of PCDD/Fs (EN-1948 CS1 to CS5, ES and IS) were purchased from Wellington Laboratories Inc. (Guelph, Ontario, Canada) and were used for calibration, quantification and analytical recovery calculations, following minimum requirements described in EN1948:2006.

2.2 Sample collection

The set of samples was chosen to cover a broad collection of GC-HRMS previously analyzed stack emission samples from both long-term sampling systems (sampling time of several weeks) and manual method sampling (from 6 to 8 hours). These firsts are usually involving amounts of flue gas about hundreds of m³, while the seconds are related to a usual flue gas volume of about 6 to 10 Nm³. As one of the main goals of this study was to assess the ability of the studied novel technique (APGC-MS/MS) for emission samples analysis, a wide variety of processes was selected. Table 1 shows the characteristics (sampling time, Flue gas volume per sample, determined concentration) and the process related to each of the 8 samples analyzed. Samples from different sources (CP-Co: Cement plant with co-incineration; MSWI: Municipal Solid Waste Incinerator; HWI: Hazardous Waste Incinerator and MI: Metal Industries) were analyzed.. Samples from long-term sampling systems were collected by means of a device previously described elsewhere (Rivera-Austrui et al., 2014).

Table 1. Detailed information on emission samples analyzed.

Sample Information								
	CP-Co*	MSWI*	MSWI*	HWI*	HWI*	MI	MI	MSWI
Industrial Process	Cement kiln coincineration	Municipal solid waste inc.		Hazardous Waste Incineration		Steel industry		MSW Inc.
Sampling time (d)	21	28	31	21	23	0.4	0.4	0.4
Flue gas vol. (Nm ³)	521	675	748	499	548	~ 6	~ 6	~ 6
pgI-TEQ/Nm ³	0.5	2.2	75.7	8.7	44.0	595.9	51.5	27.7
Aliquot selection	50%	5%	5%	5%	5%	50%	50%	50%

*sample from long-term sampling system

2.3 Sample preparation

2.3.1 Extraction and clean-up

Samples from long-term sampling systems, consisting on polyurethane foams and filter were spiked with a mixture of thirteen ^{13}C -PCDD/F mixture (EN-1948-ES, Wellington Laboratories, Canada) consisting on 4000 pg for tetra to hexa labeled compounds and 8000 pg for hepta to octa-ones. This quantity is a ten-fold increase with respect to the quantities in the procedure used for manual method samples, for which the regular procedure described in EN-1948 standard was followed. It has to be noted that the sample (CP-Co) was treated like a short-term sample, as the expected levels are very low from historical measurements in this plant. An acid treatment with 3 M HCl for 2 h was applied to the filter in order to break the matrix and remove the PCDD/Fs from the particulate matter. After 2 h, samples were soxhlet extracted for 2 x 24 h with 950 mL refreshed toluene (Merck, Germany). At this point, the analysis was followed with 50% aliquot for short-term samples (and CP-Co) and with a 5 % aliquot for the long-term ones, as previously suggested for samples issued from long-term sampling devices (Rivera-Austrui et al, 2012). Finally the aliquot was concentrated in a rotary evaporator (Büchi, Switzerland) and transferred to n-hexane prior to clean-up. An extra manual clean-up step was also performed on long-term samples consisting on a column (140 g acidic silica modified with 44 % sulfuric acid W/W, 70 g basic silica modified with 33 % sodium hydroxide w/w) conditioned with 300 mL of hexane, in order to remove major interferences. The target compounds were then eluted with 600 mL of same solvent.

The following step was based on the normal routine consisting on an automated clean-up step performed by means of Power PrepTM system (FMS Inc, Boston, USA) based on solid-liquid adsorption chromatography on a sequential array of three different pre-packed Teflon columns: multilayer silica, alumina and PX-21 carbon adsorbents, respectively (FMS Inc, Boston, USA). The obtained PCDD/Fs fraction is ready to be injected after adding the corresponding recovery standard (EN-1948-IS, Wellington Laboratories, Canada) containing 400 pg of each congener as indicated in European Standard EN-1948:2006.

2.3.2 APGC-MS/MS analysis

A new approach was assessed based on the APGC-MS/MS analysis as an alternative to the well accepted GC-HRMS. The APCI-GC-MS/MS analysis were performed on an Agilent 7890A (Agilent, Palo Alto, CA, USA) coupled to a triple quadrupole mass spectrometer (Xevo TQ-S, Waters, Manchester, UK) operated in multiple reaction monitoring mode and equipped with an APCI ionization source (APGC, Waters, Manchester, UK). Chromatographic separations were performed on a silica DB-5MS (UI) capillary column (60 m × 0.25 mm id. × film thickness 0.25 µm) (J&W Scientific, Folsom, CA, USA). The injector was operated in splitless mode, injecting 1 µL at 280 °C and the interface temperature was set to 310 °C using N₂ as make-up gas at 300 mL/min in the constant flow mode. Nitrogen was used as auxiliary gas at 250 L/h with tube to waste and as cone gas at 170 L/hr. The APCI corona pin was operated at 1.8 µA and the cone voltage was set to 30 V. Quantitative analysis was carried out by monitoring two transitions for each of the native PCDD/F congeners and their corresponding ¹³C-labeled analogues. The molecular ion [M•+] was always selected as precursor ion for all compounds (congeners and ¹³C analogues) and fragmented by collision in the T-wave collision cell. The data were processed using TargetLynx™ software.

2.3.3 GC-HRMS analysis

The study was, as previously stated, carried out using samples that had been analyzed by GC-HRMS following the requirements described in accordance to the European Standard EN1948 (Martinez et al, 2009). This comparative analysis were performed on a gas chromatograph (Agilent 6890N, USA) fitted with a DB-5 ms (60 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm film thickness) fused silica column (J&W Scientific, CA, USA) coupled through a heated transfer line kept at 280 °C to a high resolution mass spectrometer (Waters, AutoSpec Ultima NT) controlled by Masslynx data system and operated in SIM mode at 10,000 resolving power (10% valley definition).

Quantification was performed using the isotopic dilution method. Relative response factors were performed for each individual analyte of six different calibration solutions for PCDD/Fs previously described in the chemical reagents and standard solutions section. TEQs values were calculated in *upperbound* assuming limit of quantification

(LOQ) for those non-quantifiable or below the limit of detection (LOD). The detection limit for PCDD/Fs is defined as the minimum concentration of analyte that produces a clear peak with an acceptable chlorine isotope ratio and with a signal-to-noise ratio equal to 3. In our study, the chlorine isotope ratio for the molecular cluster ions was within $\pm 15\%$ of the theoretical ratio. The peak responses for each of the two selected molecular cluster ions were at least two orders of magnitude higher than the background noise level. In addition to that, limit of detection was also based on the analysis of blank samples covering whole analytical process.

3. Results and discussion

The results obtained in the analysis of the emissions samples collection by the new atmospheric-pressure chemical ionization source for gas chromatography (APGC) coupled with a tandem quadrupole mass spectrometry (MS/MS) are shown in table 2a and compared with those obtained with the reference method for emissions based on high-resolution mass spectrometry (HRMS) on table 2b. The results are expressed in total pg per congener, and in pg I-TEQ/sample.

Table 2a. Results for each 2,3,7,8 chloro-substituted congener (pg/sample) and for total I-TEQ of each sample (APGC-MS/MS)

	CP-Co*	MSWI*	MSWI*	HWI*	HWI*	MI	MI	MSWI
	APGC-MS/MS (pg/congener)							
2378-TCDF	1682	342	22821	672	4736	2722	150	91
12378-PeCDF	143	407	34200	1382	10282	1733	194	72
23478-PeCDF	156	815	48256	2534	15049	3966	312	158
123478-HxCDF	16.3	486	37276	3966	21414	1972	232	127
123678-HxCDF	11.9	575	37478	5514	25360	1955	224	114
234678-HxCDF	9.5	718	49302	10988	42558	2538	265	142
123789-HxCDF	1.1	48	1688	117	609	138	18	6.0
1234678-HpCDF	12.4	1429	102439	31033	124478	3254	575	468
1234789-HpCDF	2.8	236	6901	3291	16659	612	149	21
OCDF	5.2	767	10294	27395	143646	657	367	58
2378-TCDD	18	78	2041	70	890	141	11	7.0
12378-PeCDD	6.6	529	11936	380	4648	499	36	25
123478-HxCDD	3.0	623	12363	415	3043	295	21	24
123678-HxCDD	7.1	2242	29885	920	7006	573	79	41
123789-HxCDD	4.2	935	15424	435	3534	334	56	28
1234678-HpCDD	33	7686	98657	4656	37914	2217	246	149
OCDD	37	4568	56432	8907	108713	1610	148	221
pgI-TEQ/sample	281	1466	56618	4325	24121	3576	309	166

*sample from long-term sampling system

Table 2b. Results for each 2,3,7,8 chloro-substituted congener (pg/sample) and for total I-TEQ of each sample (GC-HRMS)

	CP-Co*	MSWI*	MSWI*	HWI*	HWI*	MI	MI	MSWI
GC-HRMS (pg/congener)								
2378-TCDF	1530	348	21279	730	5214	2544	162	90
12378-PeCDF	140	440	30745	1377	10728	1929	178	69
23478-PeCDF	143	861	44941	2420	13811	3797	275	159
123478-HxCDF	17	547	40127	3732	21459	1893	228	136
123678-HxCDF	13	561	39574	5792	26146	1960	262	113
234678-HxCDF	8.7	770	48734	11116	45375	2536	280	134
123789-HxCDF	1.2	54	1822	130	695	137	19	7
1234678-HpCDF	12.6	1399	97112	33332	121529	2971	531	442
1234789-HpCDF	2.5	237	6493	2989	14930	745	149	18
OCDF	5.8	807	9727	27076	139663	684	364	62
2378-TCDD	17.8	80	1979	66	905	137	10	8
12378-PeCDD	6.1	491	11518	418	4853	502	35	22
123478-HxCDD	3.3	633	12297	418	2949	281	21	22
123678-HxCDD	6.6	2101	28695	931	7127	559	77	38
123789-HxCDD	3.9	775	14904	428	3801	351	54	27
1234678-HpCDD	33.9	7264	96111	4448	36243	2391	248	147
OCDD	40.5	4497	56400	8728	103759	1776	161	233
pgI-TEQ/sample	258	1451	54553	4325	24020	3473	294	166

*sample from long-term sampling system

Total sample I-TEQ values covered a wide range and as expected, samples taken with long term sampling devices showed in general higher concentrations of the individual congeners except the CP - Co which is characterized by low emissions of dioxins (Table 2).

On the other hand, the results obtained with the APGC-MS/MS instrument are comparable with those from the reference method (GC-HRMS), as it was reported in other similar comparative studies related to other matrices like food and feed (Kotz et al, 2012; Ingelido et al, 2011), or certified and standard reference materials (van Bavel et al, 2015). Moreover, the low levels of this samples are similar to those reported in 2011 by Fürst et al. Deviations (expressed in %) between both techniques are shown in table 3.

Table 3. APGC-MS/MS and HRMS comparison results (Deviation %)

	$(V_{\text{APGC-MS/MS}} - V_{\text{GC/HRMS}}) / V_{\text{GC/HRMS}}$ (%)							
	CP-Co*	MSWI*	MSWI*	HWI*	HWI*	MI	MI	MSWI
2378-TCDF	10	-2	7	-8	-9	7	-8	1
12378-PeCDF	2	-7	11	0	-4	-10	9	4
23478-PeCDF	9	-5	7	5	9	4	13	-1
123478-HxCDF	-6	-11	-7	6	0	4	2	-6
123678-HxCDF	-5	2	-5	-5	-3	0	-14	1
234678-HxCDF	9	-7	1	-1	-6	0	-5	6
123789-HxCDF	-8	-12	-7	-10	-12	0	-7	-18
1234678-HpCDF	-1	2	5	-7	2	10	8	6
1234789-HpCDF	9	0	6	10	12	-18	0	14
OCDF	-10	-5	6	1	3	-4	1	-7
2378-TCDD	3	-2	3	6	-2	3	8	-16
12378-PeCDD	8	8	4	-9	-4	-1	3	17
123478-HxCDD	-8	-2	1	-1	3	5	0	12
123678-HxCDD	9	7	4	-1	-2	3	2	5
123789-HxCDD	7	21	3	2	-7	-5	4	2
1234678-HpCDD	-3	6	3	5	5	-7	-1	1
OCDD	-9	2	0	2	5	-9	-8	-5
pgI-TEQ/sample	9	1	4	0	0	3	5	1

*sample from long-term sampling system

Some of the high deviation values were mainly a consequence of the unresolved compounds in the DB5-ms column, corresponding to 2,3,4,7,8-PeCDF and 1,2,3,7,8,9-HxCDF (Martinez et al, 2009). Higher deviations on total I-TEQ values were found, as expected, related to the samples with lowest levels, coinciding here with the samples issued from manual short-term sampling, and the specific long-term sample from the cement plant, where very low concentration was determined in the flue gas. The higher deviation (9%) corresponds to sample “CP-Co”, with 0,5 pg I-TEQ/Nm³ determined from an aliquot of 50%, leading to a total of 5 pg I-TEQ/injection, considering the final volume in the vial is 25µL and 1µL injection to GC-MS/MS system. This deviation is in agreement with other reported values. In 2011, Fürst et al. reported the achievement of comparable results by LRMS/MS and HRMS on food and feed samples available in the

laboratory, with contamination levels in range of 0,5-3 pgWHO-TEQ/g and deviations below 15%. Considering that 5 g of lipid are used for food analysis, this leads to same levels than the lowest level we studied in our case (3-10 pg I-TEQ on-colum). In other hand, García-Bermejo et al., reported in 2015 comparative results with deviations of less than 5% in food samples, and advised the lack of data in other matrices, especially for environmental samples, for which extended studies are necessary. In this sense, and beyond this preliminary study, further analysis with low level environmental samples should be conducted in the near future to confirm the results obtained in this work since some discrepancies have arisen at low level concentrations using GC-MS/MS, as reported Palmiotto et al., in 2013.

4. Conclusions

The analysis of PCDDs, PCDFs and dl-PCBs in emission samples requires high analytical sensitivity (low LOQs) as well as high selectivity and accuracy. For this reason, EN1948 standard exclusively acknowledges HRMS as a technique for the determination of these pollutants in stack emissions. Nevertheless, new approaches with the use of new generation triple quadrupoles enhances the possibilities for these techniques to reach the criteria required by regulation. In this study, comparative results with the reference method (HRMS) have proven that APGC-MS/MS technique is successful in achieving similar results, and then is also suitable for emissions samples analysis. Thus, benchtop triple quadrupoles performance appear to be adequate for a use of the LRMS/MS technique in this field, where a broader applicability, less expensive and more flexible instrumentation are key factors to consider, leading to the feasibility of future on-line in-stack determinations.

5. Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of Ministerio de Economía y Competitividad (Project: CTQ2011-23618) and Generalitat Valenciana (Project: Collaborative Research on Environment and Food Safety, ISIC/2012/016; Research Group of Excellence PROMETEO/2009/054).

6. References

Eljarrat E., Barceló D., 2002. Congener-specific determination of dioxins and related compounds by gas chromatography coupled to LRMS, HRMS, MS/MS and TOFMS. *Journal of Mass Spectrometry* 37: 1105-1117.

EN-1948 Parts 1,2,3,4. European Standard, Stationary Source Emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Brussels: European Committee for Standardization; 2006.

Focant J.F., Eppe G., Scippo M.L., Massart A.C., Pirard C., Maghuin-Rogister G., De Pauw E., 2005. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with isotope dilution time-of-flight mass spectrometry for the measurement of dioxins and polychlorinated biphenyls in foodstuff: comparison with other methods. *J. Chromatog. A* 1086, 45-60.

Fürst P., Bernsmann T., Baumeister D. Determination of PCDDs and PCDFs in food and animal feed using an Agilent 7000 triple quadrupole GC/MS system, Agilent Application Note, 2011. Available: www.chem.agilent.com/library/applications/5990-6950EN.pdf

García-Bermejo A., Ábalos M., Sauló J., Abad E., González M.J., Gómara B., 2015. Triple quadrupole tandem mass spectrometry: A real alternative to high resolution magnetic sector instrument for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls. *Analytica Chimica Acta* 889, 156-165.

Geng D, Jogsten I.E., Kukucka P., Hagberg J., Roos A., van Bavel B., 2014. Comparison of Atmospheric Pressure Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (APGC-MS/MS) and high resolution mass spectrometry for the Analysis of Polybrominated Diphenyl ethers (PBDEs). *Organohalogen Compounds* 76: 1593-1596.

Ingelido A.M., Brambilla G., Abballe A., di Domenico A., Fulgenzi A.R., Iacovella N., Iamicelli A.L., Valentini S., De Felip E., 2011. PCDD, PCDF, and dl-PCB analysis in food: performance evaluation of the high-resolution gas chromatography/low-resolution

tandem mass spectrometry technique using consensus-based samples. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26, 236-242.

Kotz A., Malish R., Focant J., Eppe G., Cederberg T. L., Rantakokko P., Furst P., Bernsmann T., Leondiadis L., Lovasz C., Scortichini G., Diletti G., di Domenico A., Ingelido A.M., Traag W., Smith F., Fernandes A., 2012. Analytical criteria for use of MS/MS for determination of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food *Organohalogen Compd.* 2012, 74, 156-159.

Kotz A., Malisch R., Wahl K., Bitomsky N., Adamovic K., Gerteisen I., Leswal S., Schachtele J., Trischler R., Winterhalter H., 2011. GC-MS/MS determination of PCDD/Fs and PCBs in feed and food – Comparison with GR-HRMS. *Organohalogen Compounds* 73: 688-691.

Malavia J., Santos F.J., Galceran M.T., 2008. Comparison of gas-chromatography-ion-trap tandem mass Spectrometry systems for the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls. *J. Chromatogr. A* 1186, 302-311.

Martinez K., Rivera-Austrui J. Adrados M.A., Abalos M., Llerena J.J., Van Bavel B., Rivera J., Abad E., 2009. Uncertainty assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated biphenyl analysis in stationary source sample emissions in accordance with the impending European standard EN-1948 using fly ashes. *Journal of Chromatography A*, 1216: 5888-5894

Palmiotto M., Colombo A, Davoli E., 2013. *Comprehensive Analytical Chemistry. Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry. Part II: Advances in High Resolution and Accurate Mass GC-MS. Environmental Applications. Chapter 19: 455-469.*

Porteles T., Mol J.G.J., Sancho J.V., Hernandez F., 2012. Advantages of Atmospheric Pressure Chemical Ionization in Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry: Pyrethroid Insecticides as a Case Study. *Analytical Chemistry* 84, 9802-9810.

Rivera-Austrui J., Martinez K., Marco-Almagro L., Abalos M., Abad E., 2014. Long-term sampling of dioxin-like substances from a clinker kiln stack using alternative fuels. *Science of the Total Environment* 485-486, 528-533.

Rivera-Austrui J., Martinez K., Adrados M.A., Abalos M., Abad E., 2012. Analytical approach and occurrence for the determination of mass concentration of PCDD/PCDF and dl-PCB in flue gas emissions using long-term sampling devices. *Science of the Total Environment* 435-436, 7-13.

Van Bavel B., Geng D., Cherta L., Nácher-Mestre J., Portolés T., Ábalos M., Sauló J., Abad E., Dunstan J., Jones R., Kotz A., Winterhalter H., Malisch R., TRaag W., Hagberg J., Jogsten I.E., Beltran J., Hernández F., 2015. Atmospheric-Pressure Chemical Ionization Tandem Mass Spectrometry (APGC/MS/MS) an Alternative to High-Resolution Mass Spectrometry (GC-HRMS) for the Determination of Dioxins. *Analytical Chemistry* 87, 9047-9053.

Van den Berg M., Birnbaum L., Denison M., De Vito M., Farland W., Feelwy M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohoyama C., Tritscher A., Tuomisto M., Tysklind M., Walker N., Peterson R.E., 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors dioxins and dioxin-like compounds for PCBs, PCDDs and PCDFs for humans and wildlife. *Toxicol. Sci.* 93, 223-241.

2.7. Discussió de resultats

L'anàlisi de mostres procedents de captadors en continu en el marc d'aquesta tesi ha suposat, d'una banda, la integració en l'esquema analític de la presa de mostra i el control dels seus paràmetres, i d'altra banda, la modificació de la metodologia analítica aplicada a les mostres d'emissions puntuals per tal d'adaptar-la a les particularitats de les noves mostres. Aquestes singularitats venen derivades del fet que en l'anàlisi d'aquestes mostres s'obté un extracte molt més concentrat, que porta a la necessitat de treballar amb una alíquota, adaptar els nivells dels patrons marcats amb ^{13}C per tal de treballar en el rang òptim dins la corba de calibratge, calcular els nous LODs i LOQs, etc. Si bé la aproximació teòrica inicial feia preveure la necessitat d'emprar una alíquota per a l'anàlisi, és amb l'experiència adquirida mitjançant la aplicació a una varietat de casos pràctics, que es presenten en el tercer capítol d'aquesta tesi, que s'ha acabat d'ajustar les modificacions i definir els canvis necessaris per establir una metodologia d'ampli espectre, que sigui capaç de cobrir diferents tipus de processos de combustió.

En aquest sentit, la publicació de la metodologia analítica presentada en aquesta tesi ha permès al nostre laboratori col·laborar activament en el sí del Grup de Treball WG264 del Comitè Europeu de Normalització (CEN), encarregat de redactar la part 5 de la Norma Europea EN-1948, relativa a l'anàlisi de PCDD/Fs i dl-PCBS mitjançant captadors en continu. Aquestes aportacions han estat importants donat que no hi havia dades publicades en detall sobre l'esquema analític i la seva validació en aquest camp. En aquest sentit, dos dels articles científics publicats en aquesta tesi (el referent a la validació de la metodologia analítica corresponent a -apartat 2.3- i el cas pràctic aplicat a la incineradora -apartat 3.3-) han estat inclosos i formen part de les 13 referències que consten a la Norma EN-1948:5.

La present discussió de resultats s'estructura en tres parts. Una primera dedicada a les aportacions en relació amb la experiència amb els captadors en continu. Una segona referent a la validació de la metodologia i els resultats obtinguts, i una tercera part relativa a la aplicabilitat de la espectrometria de masses en tàndem amb

triple quadrupol per a l'anàlisi de les mostres procedents de fonts d'emissió estacionàries.

2.7.1. El captador en continu

En el marc d'aquesta tesi, s'han dut a terme diferents campanyes de mostreig amb la posterior anàlisi de les mostres en diversos processos industrials tals com la incineració de residus, o la fabricació del ciment en forns de clínquer, amb o sense co-incineració, els resultats de les quals es comenten en profunditat en el tercer capítol. Aquestes campanyes han permès aprofundir en el coneixement del comportament d'aquests equips en diferents entorns, i conèixer els diferents paràmetres a controlar degut a la seva possible influència en l'obtenció d'un resultat fiable, com són:

- Selecció del diàmetre del broquet de la sonda, en funció de les velocitats del gas a la xemeneia per tal que la velocitat dels gasos en sonda no causin obturacions.
- Selecció dels criteris per a la entrada en repòs de l'equip en funció dels valors proporcionats a la xemeneia (T^a i velocitat dels gasos, concentració d' O_2) i verificació de l'actuació del dispositiu donat que en condicions de combustió no estacionàries la influència en el resultat pot ser molt important.
- Avaluació del bon funcionament de la neteja de la sonda per evitar contaminacions creuades entre campanyes de mostreig.
- Temperatura màxima del filtre.
- Determinació dels valors dels blancs de mostreig.
- Disseny i modificació dels adsorbents emprats en el cartutx per a la correcta recuperació dels analits d'interès.

En relació amb aquest darrer paràmetre s'ha constatat que el cartutx adsorbent, format per dos blocs d'espuma de poliuretà (PUF) i un filtre corrugat de partícules, no era capaç de retenir satisfactòriament els compostos més volàtils. La modificació consistent en afegir una quantitat de 20 grams d'amberlita (XAD-2) entre els dos blocs de PUF i el filtre ha permès solucionar aquest problema satisfactòriament. Aquesta

millora ha estat especialment important per als congèneres de dl-PCBs i PAHs més volàtils que, en el cas de mostrejos superiors als 7-8 dies i sense usar amberlita mostraven recuperacions de mostreig inferiors al 50%, incomplint així el criteri de recuperacions mínimes de mostreig estipulat a la Norma. L'eficiència de la capacitat adsorbent del cartutx ha estat provada en campanyes de fins a 80 dies sense interrupcions i amb temperatures màximes al filtre de fins a 55 °C, amb resultats satisfactoris per al mostreig de diferents CTD tals com PCDD/Fs, PBDD/Fs, dl-PCBs i PAHs. En aquest sentit la Figura 2.10 mostra les recuperacions de mostreig obtingudes durant 2 anys d'estudi en una incineradora de residus industrials i perillosos, on es veu clarament la millora de les recuperacions a partir del moment de la introducció de la amberlita entre la espuma de poliuretà (de 15-110% a 85-110%).

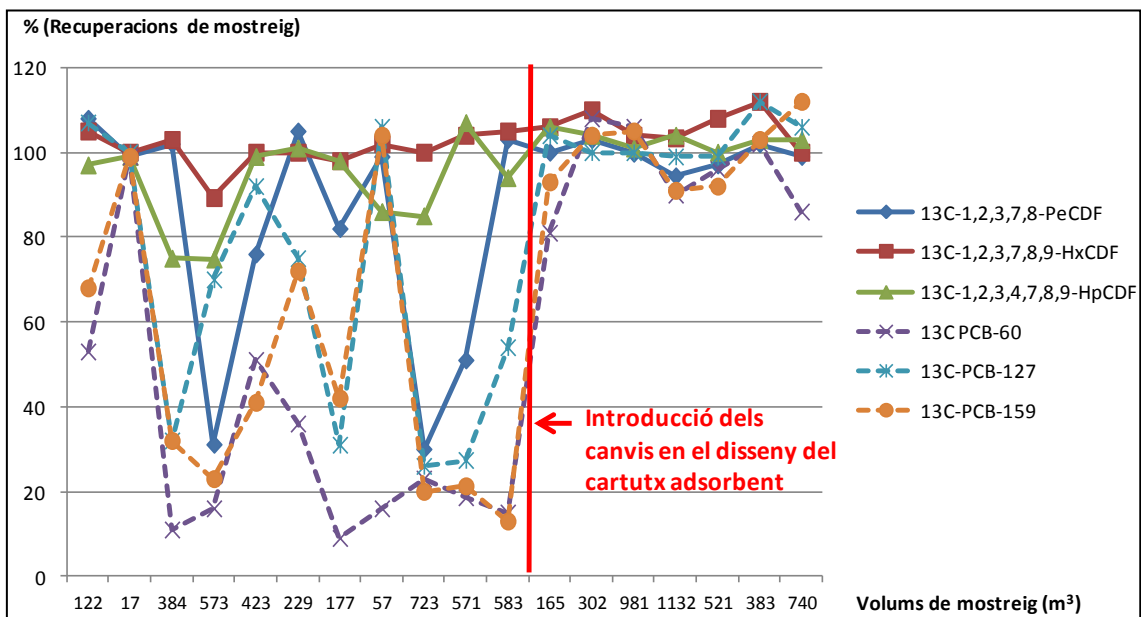


Figura 2.10. Evolució de les recuperacions de mostreig (%) dels diferents compostos marcats (PCDFs i PCBs) en funció del volum de mostreig a la planta incineradora de residus industrials de Constantí (Rivera-Austrui, 2011)

Ja s'ha esmentat al capítol 2.3 l'interès que tenen les mesures simultànies amb un captador en continu i una sonda manual de referència en paral·lel donat que donen una idea de la concordança dels resultats obtinguts en ambdós mètodes. En aquest sentit, els resultats de la mesura comparativa descrita a l'apartat 2.6 es van fer públics

en unes jornades tècniques en el sector del ciment (Rivera-Austrui, 2010), i es recullen en la Fig. 2.11. El resultat obtingut amb el captador automàtic (8,5 pg I-TEQ/Nm³) ha estat molt similar al corresponent al mètode manual de referència (7,9 pg I-TEQ/Nm³) si es té en compte que la Norma EN-1948-1 especifica que a aquests nivells de concentració, cal esperar una incertesa en la mesura molt superior a la esperable a nivells pròxims a 100 pg I-TEQ/Nm³ (35%). Altres estudis han provat també la capacitat d'aquests sistemes de proveir resultats molt similars al mètode manual en captacions de 8 hores, inclús a concentracions molt inferiors al límit establert 0,1 ng I-TEQ/Nm³, entre 1 i 10 picograms I-TEQ/Nm³ (Vicaretti i col., 2012; Tirlir i col. 2011).

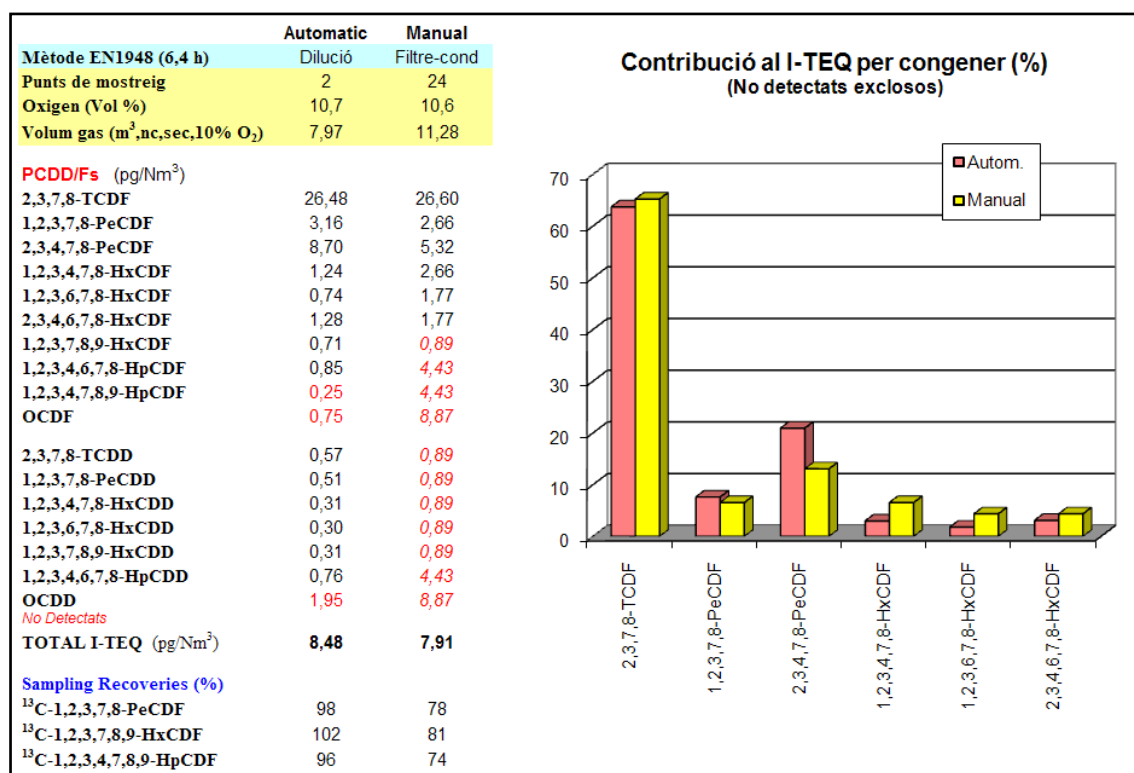


Fig 2.11 Resultats obtinguts en la mesura en paral·lel (6 h) amb el captador automàtic (mètode de dilució) i el mètode manual (Filtre condensador).

Cal remarcar que un dels problemes que poden sorgir al realitzar campanyes de 8 hores amb un captador en continu és la possibilitat que existeixi en aquest últim, una contaminació de la mostra per dipòsits de partícules a les sondes (Reinmann i col., 2008). En el nostre cas particular, la mostra anterior a la prova realitzada amb el captador en continu va correspondre a un període de mostreig de 40 dies i una

quantitat de 29 ng totals, en front als 0,4 ng de la mostra comparativa. Per tant, la prova ha permès comprovar també la eficiència de la 'neteja' de les sondes, que es realitza per mitjà d'un increment de la temperatura de les sondes fins a 300 °C, desorbint les dioxines que puguin haver quedat al filtre adsorbent, durant la darrera hora del mostreig en curs, i deixant la sonda neta per al proper.

2.7.2. Validació de la metodologia analítica

Aproximació a l'esquema analític proposat

L'aplicació de la metodologia analítica proposada en aquesta tesi per a l'anàlisi de PCDD/Fs i dl-PCBs en mostres procedents de captadors en continu en diferents tipus de processos de combustió, tals com la incineració de residus o la fabricació de ciment, ha permès comprovar-ne la robustesa i versatilitat. L'anàlisi d'aquest nou tipus de mostra es va abordar als seus inicis amb la prioritat d'escollir la mida adequada de l'aliquota que permetés emular una mostra puntual. Les primeres mostres analitzades (aliquotes del 25% o 10%) van donar lloc a cromatogrames amb un senyal dels compostos nadius saturada i un senyal dels compostos marcats isotòpicament amb baixa sensibilitat, degut a la aplicació d'una sèrie de dilucions posteriors (Fig 2.12). D'altra banda, els cromatogrames presentaven gran quantitat de interferències, tal i com mostra el registre de la massa de referència (Lock-Mass) a la Figura 2.13, essent necessari realitzar etapes de purificació per tal de poder quantificar les mostres.

El compromís per trobar un equilibri entre la mida de l'aliquota que permeti treballar amb uns nivells d'analit adequats i alhora minimitzar les etapes addicionals de purificació, ha conduït a la metodologia descrita a l'article de l'apartat 2.4, basat en l'anàlisi d'una fracció del 5% de l'extracte total. L'ús d'aquesta aliquota del 5%, combinat amb una etapa suplementària de purificació (columna de 120gr de sílice àcida), ha estat suficient per a poder realitzar la resta de l'anàlisi tot seguint la metodologia 'clàssica' de les mostres puntuals. La figura 2.14 mostra un exemple dels cromatogrames obtinguts en aplicar aquest esquema analític, amb uns nivells de

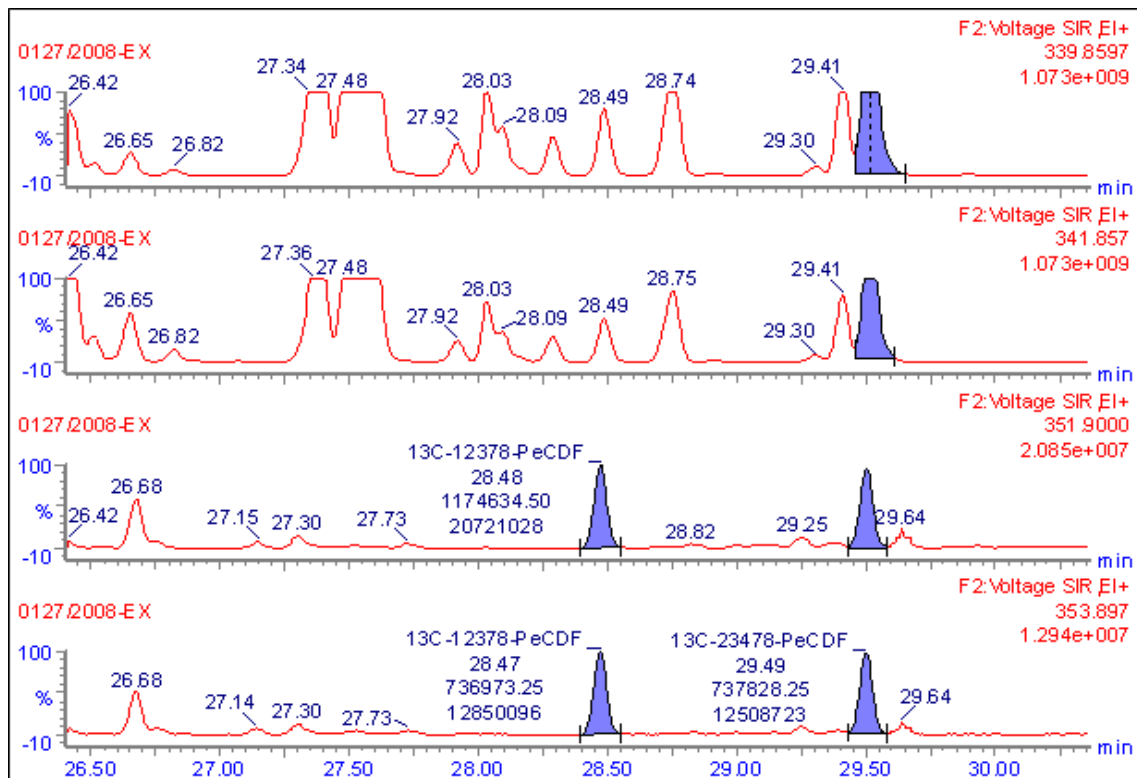


Fig 2.12 Cromatograma corresponent als pentafurans (PeCDF) d'una mostra procedent de captador en continu (alícuota del 50% i posteriorment diluïda) (compostos natus saturats)

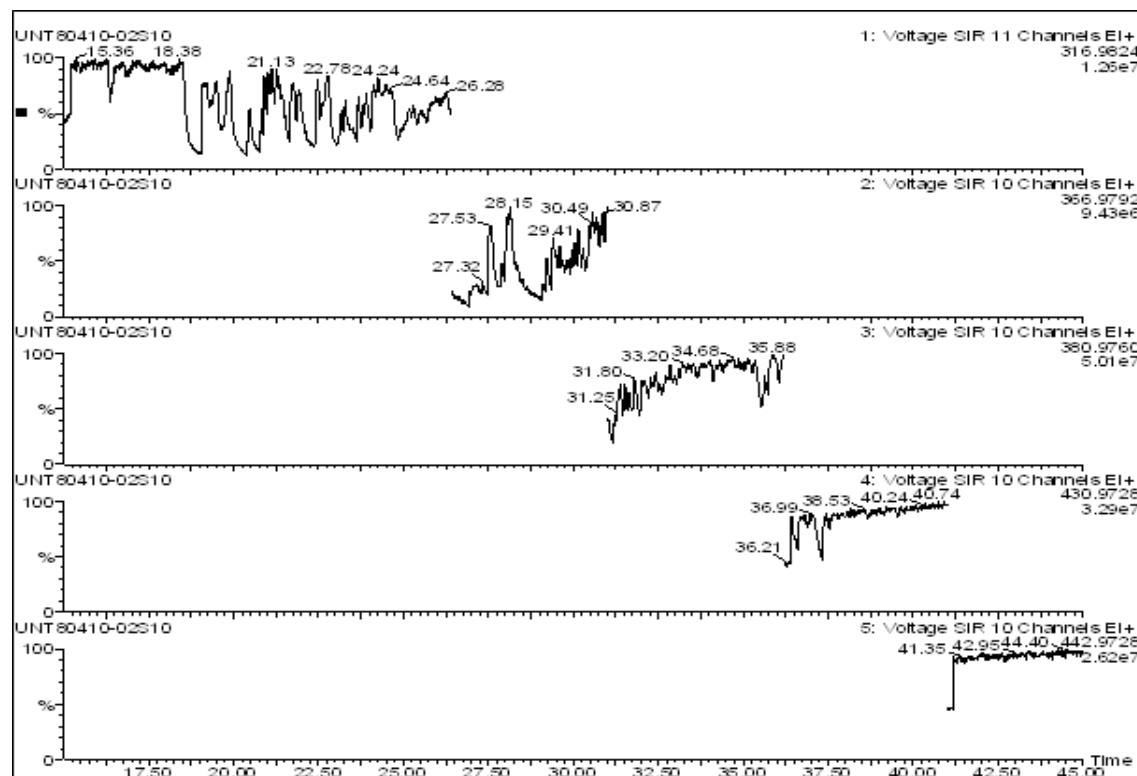


Fig 2.13 Registre de les masses de referència (Lock-Mass) corresponent a l'anàlisi d'una alícuota del 50% d'una mostra procedent de captador en continu

compostos nadius i marcats isotòpicament del mateix ordre de magnitud. Al mateix temps, la Figura 2.15 indica l'absència de interferències en l'extracte.

D'altra banda, s'haurà de prendre la precaució de modificar les quantitats a afegir de patró marcat isotòpicament a la mostra en funció del % de la alíquota, per tal d'adaptar-ne els nivells finals, a la concentració dels compostos marcats presents a la corba de calibratge, tal i com especifica la Norma EN-1948:3.

Cal tenir en compte però, que la proposta d'usar un 5% de l'extracte per a l'anàlisi pretén cobrir les necessitats d'una àmplia gama de mostres procedents de nombrosos processos de combustió amb nivells al voltant dels 10, 100 ó 1000 pg I-TEQ/Nm³. No obstant, en els casos en què s'espera trobar nivells de CTD molt baixos a la mostra, s'empra el 50% de l'extracte i una quantitat de patrons marcats similars al de les mostres puntuals. Aquest és el cas per exemple de les mostres procedents del forn de clínquer corresponent a la primera publicació del capítol següent (Rivera-Austrui i cols., 2014).

En aquest sentit, la part 5 de la Norma EN-1948, que ha estat recentment publicada, inclou un capítol en el que tracta dels criteris per a la selecció de la mida de la alíquota i la quantitat de patró a afegir en cada etapa, en l'apartat "*9.3 Partitioning of the sample extract*", en el que s'ha inclòs la proposta de selecció recollida en la Taula 5 del article científic corresponent a l'apartat 2.4. Aquesta aportació, en la que es relaciona les quantitats de patró a afegir amb la mida de la alíquota i el volum mostrejat, i que ha fet que s'inclougui l'article en les referències de la citada Norma, ha estat inclosa degut a que el propi article aporta diferents exemples pràctics (a diferents nivells i en diferents processos industrials) en els que es constata la validesa de la proposta.

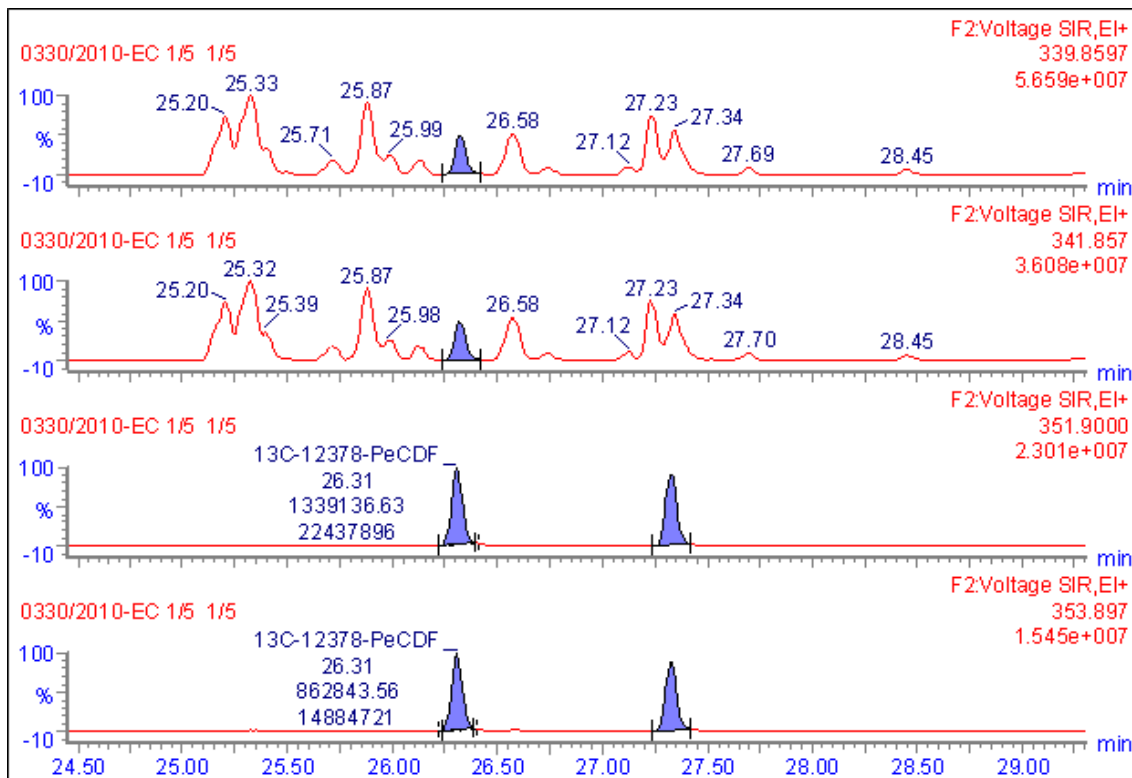


Fig 2.14 Cromatograma corresponent als pentafurans (PeCDF) d'una mostra analitzada amb alícuota del 4% (compostos nadius i marcats a nivells similars).

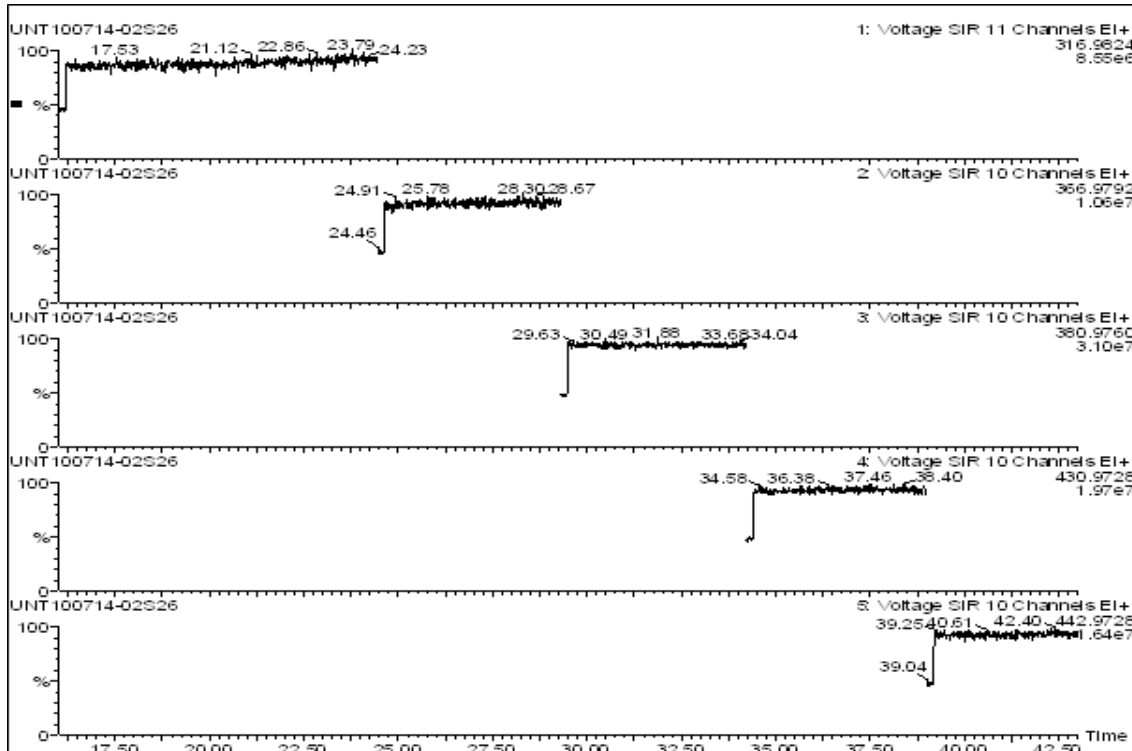


Fig 2.15 Registre de les masses de referència (Lock-Mass) corresponent a l'anàlisi d'una alícuota del 5% en una mostra procedent de captador en continu en una forn de clínquer amb co-incineració

Limits de detecció i Quantificació

El fet de treballar amb una alíquota té un efecte multiplicador sobre els nivells dels LOD i LOQ determinats en un mètode. En aquest sentit els LOQ obtinguts mitjançant l'anàlisi de 7 blancs de suports de mostreig emprant alíquotes del 5%, han estat de 369 pg I-TEQ totals per a les PCDD/Fs i 31 pg WHO-TEQ totals pel dl-PCBs. Considerant que en el marc d'aquesta tesi, es recomana emprar una alíquota del 5% sempre que el volum de mostreig sigui com a mínim de 150 Nm³, la contribució d'aquests blancs resulta aproximadament ser de 2,5 pg_{WHO-TEQ}/Nm³. Aquest resultat és en tot cas inferior al límit establert a la part 5 de la Norma EN-1948 (<5% del límit legal 0,1ng/Nm³; <5 pg_{WHO-TEQ}/Nm³). Cal tenir present l'efecte que té sobre els càlculs del LOQ la mida seleccionada de la alíquota. En els casos per exemple en els que s'esperin baixes concentracions de CTD, el fet de realitzar l'anàlisi amb el 50% de l'extracte permet utilitzar els LOQ calculats a partir d'alíquotes més grans, amb una contribució de l'ordre de 0,025 pg/Nm³, similar a la publicada en altres estudis (Tirler i col., 2011).

Pel que fa a la incertesa associada al mètode proposat, cal remarcar que la incertesa associada a la presa de mostra és generalment superior a la de la metodologia analítica (Environment Agency, 2015). En el nostre cas això només succeeix per a les mesures de 8 hores, amb una incertesa del 18% per al mostreig i del 13% per a la determinació analítica de PCDD/Fs, resultats que concorden amb els obtinguts per altres autors (Vicaretti i col., 2013;). En canvi per a una captació de 14 dies, la incertesa associada al mostreig (11%) és inferior a la de la metodologia analítica. Aquests valors per a la incertesa concorden amb les dades publicades per altres autors, que especifiquen també que el fet d'incrementar el volum de gas implicat en el mostreig ajuda a reduir la contribució dels blancs a la incertesa total, de un 10% (mostres puntuals) a un 1% (mostres de llarga durada) (Kahr et al, 2003).

Al mateix temps, la aplicació de la metodologia analítica a una col·lecció diversa de casos pràctics, ha permès comprovar que els nivells determinats es troben dins del rang de treball definit, per sota dels nivells determinats en la cendra (CRM: BCR-490) i per tant, es confirma que la elecció d'aquesta per al càlcul de la incertesa és apropiat.

Finalment, cal remarcar que la Comissió Europea va publicar, durant el mes de Juliol de 2014, el “Programa de treball anual de la Unió sobre normalització europea per al 2015” on es recalca en el capítol 2.6, que la Directiva 2010/75/EU comina a la comissió a introduir el seguiment en continu de les emissions de PCDD/F i s’informa que aquesta emetrà un mandat amb ajudes al Comitè Europeu de Normalització (CEN) per a la validació de la part 5 de la norma EN-1948 al llarg de l’any 2015. Així doncs, actualment s’està a la espera que comencin les tasques de validació completa de la part 5 de la Norma (que englobarà la captació mitjançant cadascun dels 3 mètodes proposats –mètodes de dilució, filtre-condensador i sonda refredada- i la determinació analítica al laboratori) els detalls de la qual es discutiran en la propera reunió del Grup al Octubre d’aquest any 2016. Tal i com es descriu al punt 7.1 de la Norma, aquestes tasques de validació s’hauran de realitzar mitjançant campanyes de 40 hores, generant una única mostra per part dels captadors en continu, que es compararà amb les 5 mostres corresponents al mètode manual de 8 hores, període per al qual es va validar el mètode manual, durant la validació de la part 1 de la Norma. Amb aquesta recomanació es pretén evitar els problemes que puguin sorgir de comparar els sistemes de mostreig automàtic amb el mètode manual emprant períodes massa curts amb una major incertesa i variabilitat associades (Tirler i col. , 2011). Un cop realitzades les tasques de validació, es preveu que la part 5 de la Norma, que actualment té el rang d’Especificació Tècnica, acabarà tenint rang de Norma a tots els efectes.

2.7.3. Noves tècniques per l’anàlisi de contaminants tipus dioxina

L’ús de la cromatografia de gasos amb una font d’ionització GC-APCI i un analitzador triple quadrupol operat en mode tàndem QqQ(MS/MS) com a alternativa a la espectrometria de masses d’alta resolució acoblada a un cromatògraf de gasos (GC-HRMS) per a l’anàlisi de PCDD/F, ha estat avaluat per primera vegada en mostres d’emissions de fonts estacionàries. Des que la tècnica APGC-TQ(MS/MS) utilitza els triple quadrupols de darrera generació, s’han dedicat grans esforços a estudiar la seva aplicabilitat per a l’anàlisi d’aliments. En efecte, la pressió per a abaratir els costos de

les anàlisis degut a la demanda global de més controls de rutina dels aliments, tant de consum humà com animal, ha fet que la prioritat sigui demostrar la capacitat d'aquesta tècnica per assolir els criteris de qualitat per a aquestes anàlisis. En aquest sentit, les noves regulacions Europees ja accepten la tècnica GC-MS/MS com a mètode confirmatori, al mateix nivell que la GC-HRMS (Van Bavel i cols., 2015).

Els resultats obtinguts en el marc d'aquesta tesi, demostren que l'aplicabilitat de la tècnica GC-APCI-QqQ(MS/MS) per a l'anàlisi de dioxines pot fer-se també extensible al camp de les emissions, donat que els resultats obtinguts són comparables als del mètode de referència (GC-HRMS), amb desviacions entre les dos tècniques (en el pitjor dels casos del 9%), menors que la variabilitat de la mesura tenint en compte la incertesa associada al mètode de referència (13%). Cal seguir aprofundint però en les petites diferències que si bé no s'observen en el resultat final de la quantificació, criden l'atenció per la forma irregular per exemple que es troba en alguns pics. En aquest sentit, les figures 2.16 i 2.17 mostren els cromatogrames corresponents a les tetra-dioxines, on s'observa la similitud evident entre les dos tècniques. No obstant, en ampliar la imatge del pic de la 1,2,3,4-TCDD marcada isotòpicament (Fig 2.18) s'observa com la reconstrucció del pic obtinguda amb la tècnica APGC-MS/MS és més irregular.

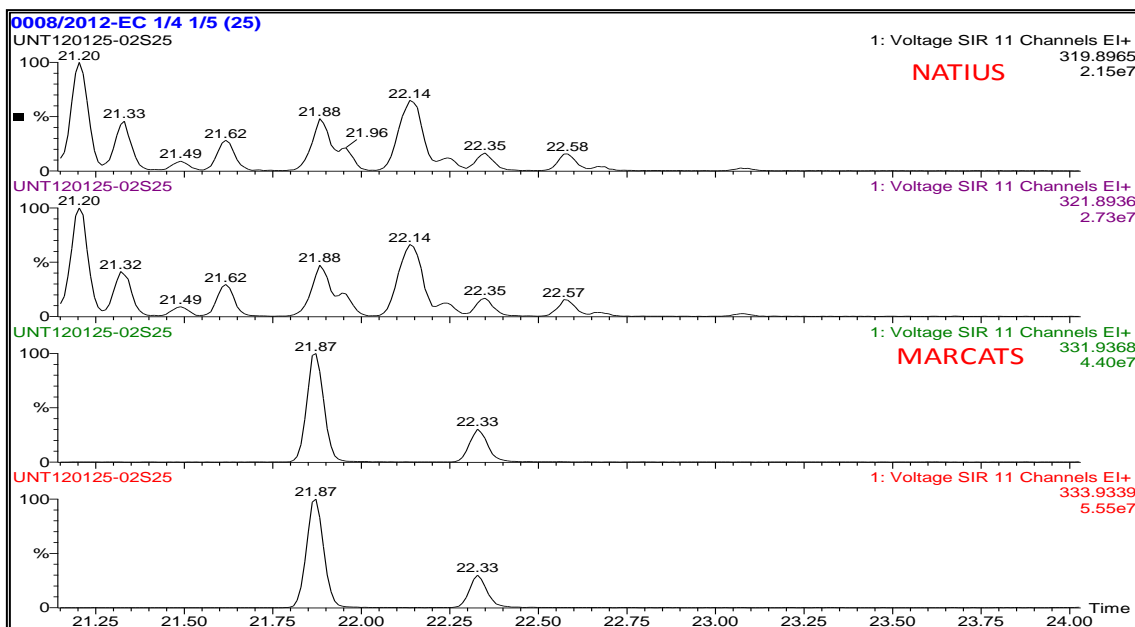


Fig 2.16 Cromatograma corresponent a les tetradioxines (TCDD) d'una mostra analitzada per GC-HRMS.

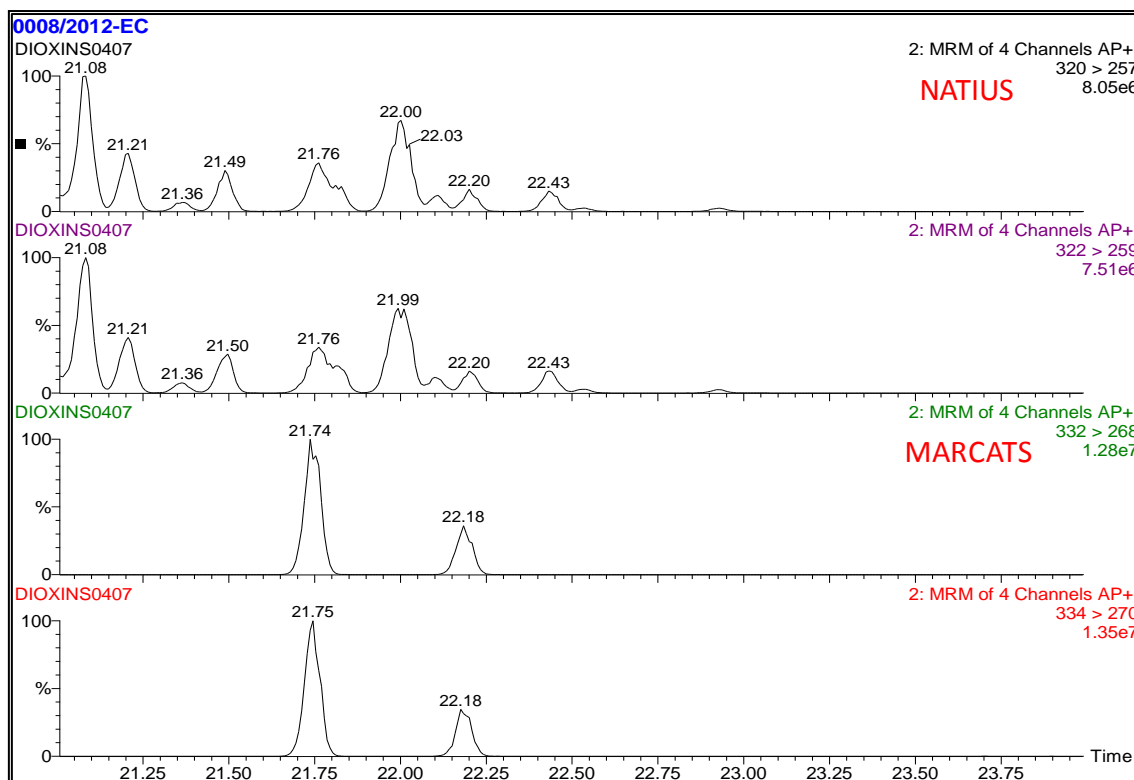


Fig 2.17 Cromatograma corresponent a les tetradioxines (TCDD) d'una mostra analitzada per GC-APCI-MS/MS.

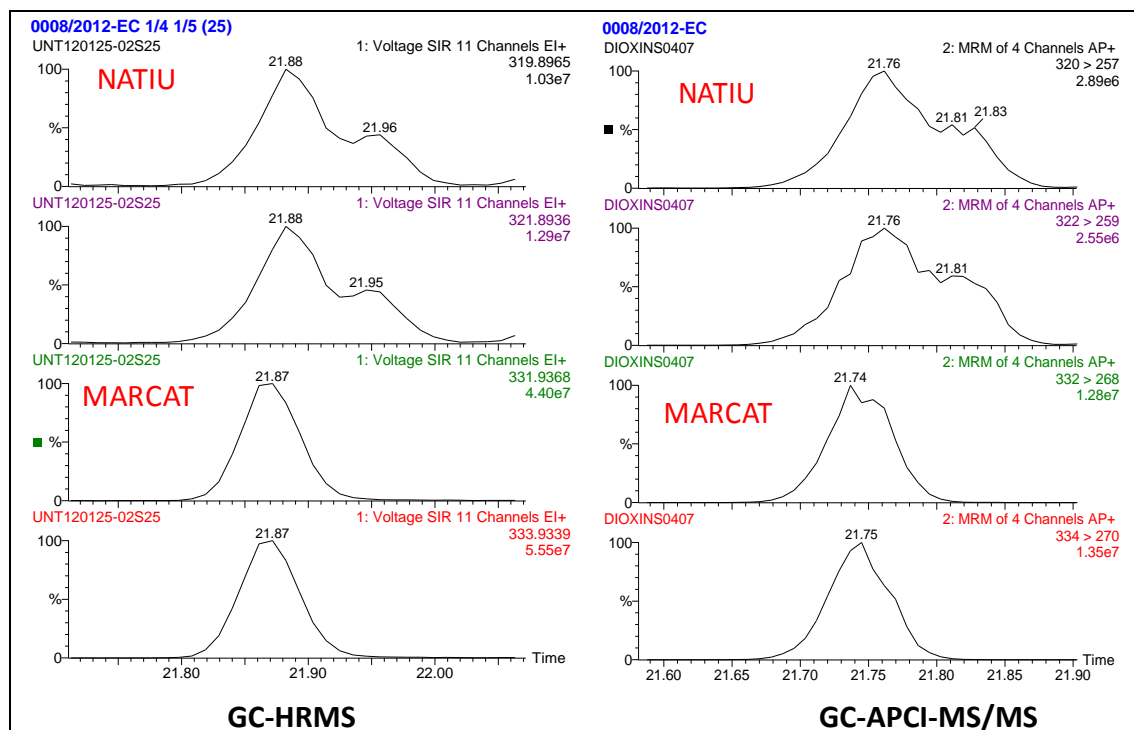


Fig 2.18 Cromatograma del pic de la 1,2,3,4-TCDD (natiu i marcat) d'una mostra (alícuota del 5%) corresponents al anàlisi per GH-HRMS i GC-APCI-MS/MS respectivament.

La possibilitat d'emprar tècniques alternatives a la costosa i complexa espectrometria de masses d'alta resolució de sector magnètic, s'emmarca en l'objectiu de trobar una solució que permeti en un futur la determinació dels CTD en les pròpies fonts d'emissió estacionàries. En aquest sentit, s'han dut a terme diferents projectes en els darrers anys amb l'objectiu de fer realitat aquesta mesura *on-line* en xemeneia. Des de l'intent de reproduir un sistema de mostreig, purificació per HPLC i detecció per GC/MS en xemeneia (Ludwig, 2003) o l'ús de la tècnica REMPI-TOFMS (Oser i col., 2001), o la mesura de precursors (com el clorbenzè, l'hexaclorbenzè o el pentaclorfenol) com alternativa a la mesura de PCDD/Fs i l'ús posterior de correlacions entre les dioxines i els seus precursors (Bollmacher, 2011; Nakui i col., 2011; Kaune i col. 2001). Cal remarcar en aquest camp també, la contribució d'una tesi doctoral dedicada a la mesura *on-line* en xemeneia de CTD mitjançant l'ús de zeolites com a adsorbents a la interfase entre la captació i l'anàlisi (Bonvallot i col., 2013). No obstant això, cap d'aquests desenvolupaments han aconseguit resultats fiables en reproduir en el camp les experiències del laboratori i queden per tant com a experiència per a entendre millor les dificultats que presenta la determinació *on-line* d'aquests contaminants. Mentrestant, i fins que no existeixi cap tècnica que permeti la determinació *in-situ* i en temps real de la concentració de PCDD/F i PCBs en emissions estacionàries, l'única forma de conèixer amb exactitud les emissions totals dels processos de combustió és el mostreig en continu i la posterior determinació del contingut de la mostra al laboratori. Per tant, l'ús de captadors en continu pot jugar un paper important en la millora del coneixement tant de la casuística d'aquestes emissions, com dels nivells de concentració emesos en cada sector industrial. En aquest context, cal remarcar que les conclusions a les que es va arribar al finalitzar la primera fase de l'inventari d'emissions de CTD a Europa feien especial èmfasi en la falta de dades corresponents a les plantes metal·lúrgiques i les incineradores de residus hospitalaris, i recomanaven la realització de mesures en xemeneia més freqüents o inclús la utilització de captadors en continu (Quass cols., 2004). Aquesta manca de informació en el sector metal·lúrgic encara perdura (Relvas i cols., 2013) i cal tenir en compte que es tracta de plantes amb uns volums d'emissió importants, entre

les quals s'han publicat ja diferents casos de contaminació local (Diletti i cols, 2009; Hagenmaier i col., 1992) i amb nivells d'emissió generalment per sobre del límit estipulat per a les plantes de incineració ($0,1\text{ng I-TEQ/Nm}^3$) (Wang i col., 2009; Iwata i col. 2008; Guerriero i col., 2006; Aries i col., 2006).

En aquest sentit, la generalització de l'ús de captadors en continu en els sectors industrials que més contribueixen a les emissions de CTD podria assentar unes noves bases per a la pertinent revisió dels factors d'emissió que s'empren en la realització dels inventaris. Especialment rellevant seria la obtenció de dades en aquells processos en els que la representativitat de les mesures puntuals és insuficient per a la determinació de les seves emissions totals (processos discontinus, o processos amb combustibles molt variats o materials susceptibles de generar emissions de CTD com ferralla reciclada, indústria del coure,...). A més, l'obtenció de noves dades amb les mesures realitzades en diferents sectors industrials faria possible una posta al dia de les guies per a les millors pràctiques mediambientals i tecnologies disponibles per a cada tipus de procés de combustió.

CAPÍTOL 3

Determinació de la concentració de PCDD/F i dl-PCBs en fonts d'emissió estacionàries mitjançant captadors en continu: Casos pràctics

3. Determinació de la concentració de PCDD/F i dl-PCBs en fonts d'emissió estacionàries mitjançant captadors en continu: casos pràctics

La determinació de CTD en fonts d'emissió estacionàries procedents de diferents processos industrials és un camp en el que existeix extensa literatura científica i en el qual el laboratori on s'ha realitzat aquesta tesi manté oberta una línia de treball des que es va iniciar l'estudi de les dioxines l'any 1989. La immensa majoria dels estudis publicats fins a la actualitat es basen en mesures puntuals, i reflecteixen per tant en la majoria dels casos els nivells d'emissió que poden arribar a assolir les plantes industrials en condicions de funcionament puntuals, concretes i eventualment òptimes. De fet, els estudis preliminars duts a terme amb captadors en continu van demostrar que els inventaris d'emissions a l'atmosfera, basats principalment en factors d'emissió establerts a partir de la informació obtinguda mitjançant captacions puntuals, sovint subestimaven els nivells d'emissió (De Fré i Webers, 1998). Per tant, cal remarcar que el fet de disposar en l'actualitat de captadors en continu suposa un gran avantatge per a la determinació real de les emissions totals de cada planta i pot ser una peça fonamental a la hora de reevaluar aquestes emissions per als diferents sectors industrials.

Al mateix temps, el fet de disposar d'equips automàtics permanentment instal·lats a la xemeneia, ha posat a l'abast de les plantes una eina molt útil per a la realització d'estudis propis, permetent així conèixer la casuística de les seves emissions particulars. En efecte, el fet de disposar d'un equip que pot realitzar de forma automàtica mostrejos sense dependre d'una entitat especialitzada en el mostreig de dioxines, facilita als operadors recol·lectar un nombre representatiu de mostres, i el posterior estudi de la influència en els nivells de les emissions que puguin tenir certs paràmetres de funcionament de la planta. En aquest sentit, alguns estudis basats en l'ús de captadors en continu han estat encaminats a aprofundir en el coneixement dels processos i la consegüent millora dels protocols d'operació. Per a citar-ne alguns exemples, s'han emprat captadors en continu per estudiar la eficàcia de nous sistemes de filtració catalítica (De Montard i col., 2001), o per millorar els protocols de operació

a fi de minimitzar les emissions resultants de les engegades i aturades de planta (Chang i col., 2012), en les que, segons estudis anteriors basats en captacions puntuals, les emissions de CTD augmenten (Neuer-Etscheidt i col., 2006; Wang i col., 2007).

Si bé és cert que el fet de disposar d'equips senzills de utilitzar i capaços de realitzar el mostreig de forma totalment automàtica facilita la realització d'estudis propis, l'ús més habitual i extens dels captadors en continu es basa en la seva capacitat per mostrejar durant el temps total de operació de la planta i per tant de permetre l'avaluació de les emissions totals de cada procés. En aquest sentit, els països on la legislació estableix l'obligatorietat de controlar en continu les emissions de CTD (principalment Bèlgica i França pel fet de tractar-se de lleis a nivell estatal) a les plantes de incineració, compten en l'actualitat amb una extensa xarxa de sistemes funcionant en diferents sectors (incineració de residus perillosos i de residus urbans, co-incineració de residus). Per tant, es pot dir que la majoria dels captadors en continu han estat destinats a la verificació del compliment dels límits establerts a la legislació (Paoli i col., 2007), o per a la detecció i selecció dels sectors industrials a tenir especialment en compte a la hora de realitzar els inventaris d'emissions (Reinmann i col., 2010).

En aquest capítol, es presenten les primeres experiències dutes a terme al nostre país amb captadors en continu per a la determinació de les emissions de CTD en diferents sectors industrials, que s'inclouen en els articles científics següents:

- "Assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran emissions from a hazardous waste incineration plant using long-term sampling equipment". J. Rivera-Austrui, M.A. Borrajo, K. Martinez, M.A. Adrados, M. Abalos, B. Van Bavel, J. Rivera, E. Abad. *Chemosphere* 82 (2011) 1343–1349.
- "Long-term sampling of dioxin-like substances from a clinker kiln stack using alternative fuels". J. Rivera-Austrui, K. Martinez, L.Marco-Almagro, M. Abalos, E. Abad. *Science of the Total Environment* 485–486 (2014) 528–533.
- "Emissions of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from a cement kiln using a

continuous monitoring System. J.A. Conesa, N. Ortuño, E. Abad, J. Rivera-Austrui. *Science of The Total Environment* (2016) – *In press*

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.009>

El primer treball és fruit de la col·laboració entre la Agència de Residus de Catalunya (ARC) i el Laboratori de Dioxines del CSIC, per a la caracterització de les emissions a l'atmosfera de CTD a la planta incineradora de residus industrials i perillosos de Constantí (Tarragona). Aquesta planta és l'única incineradora de residus especials a Espanya i, si bé és cert que s'han realitzat diferents estudis dels nivells de CTD en matrius ambientals a l'entorn de la planta (Schuhmacher i col., 2002), o de la exposició a aquests contaminants per part de la població (Martí-Cid i col., 2008) i dels treballadors de la planta (Marí i col., 2007; Agramunt i col., 2003), mai abans s'havia publicat dades sobre les emissions d'aquests contaminants a la xemeneia. En aquest sentit, l'article científic que es presenta suposa la publicació, per primera vegada, dels nivells d'emissió a l'atmosfera de PCDD/Fs i dl-PCBs. Els resultats s'han obtingut a partir de la realització de 16 campanyes de mostreig mensuals amb un captador en continu al llarg d'un estudi de dos anys de durada.

El següents articles exposen els treballs realitzats per a la determinació de les emissions amb captadors en continu al sector de la fabricació de clínquer.

Concretament, el primer d'aquests exposa els resultats d'un projecte realitzat en col·laboració amb la Planta de fabricació de clínquer de Ciments Molins a Sant Vicenç dels Horts. Aquest estudi de les emissions a l'atmosfera a la indústria del ciment és particularment interessant ja que ha coincidit amb la integració en el procés de fabricació del clínquer, de l'ús de combustibles alternatius. L'estudi, que va començar abans de la introducció de l'ús d'aquests combustibles, ha permès caracteritzar les emissions de CTD abans i després d'aquest important canvi.

El següent article, correspon al projecte desenvolupat en col·laboració amb el grup de investigació del departament de Química Analítica de la Facultat d'Enginyeria Química de la Universitat d'Alacant i el grup CEMEX a la planta de fabricació de clínquer de Sant Vicenç del Raspeig. L'interès d'aquest treball, en el que s'han caracteritzat mitjançant

l'ús d'un captador en continu les emissions de PCDD/F, dl-PCBs, PBCD/F i PAH, recau en que la planta objecte d'estudi és, a nivell nacional, la que presenta uns nivells més elevats de substitució de combustible convencional per combustibles alternatius.

3.1. Determinació en continu de les emissions de PCDD/F i dl-PCBs en la incineració de residus

El marc legislatiu Europeu per a la gestió dels residus té com a principals objectius la reducció de l'impacte sobre el medi ambient i la salut de les persones i la millora de la eficiència en l'ús dels recursos. En aquest sentit, s'estableix una jerarquia per als diferents tractaments possibles a aplicar amb el següent ordre de prioritats: minimització, recuperació i reciclatge, valorització energètica i finalment, la disposició en un abocador controlat. Avui dia la valorització energètica és una pràctica ben estesa i integrada en els programes de gestió de residus de la gran majoria de països desenvolupats (Kollikkathara i col., 2009) i s'empra generalment per al tractament de la fracció de residu resultant de destriar-ne la fracció reciclable (matèria orgànica, plàstics, paper, vidre, etc). S'estima que fins a un 6% de la totalitat dels residus generats son incinerats a Europa (Fig 3.1), i fins a un 27% quan ens centrem únicament en els residus municipals (Fig.3.2).

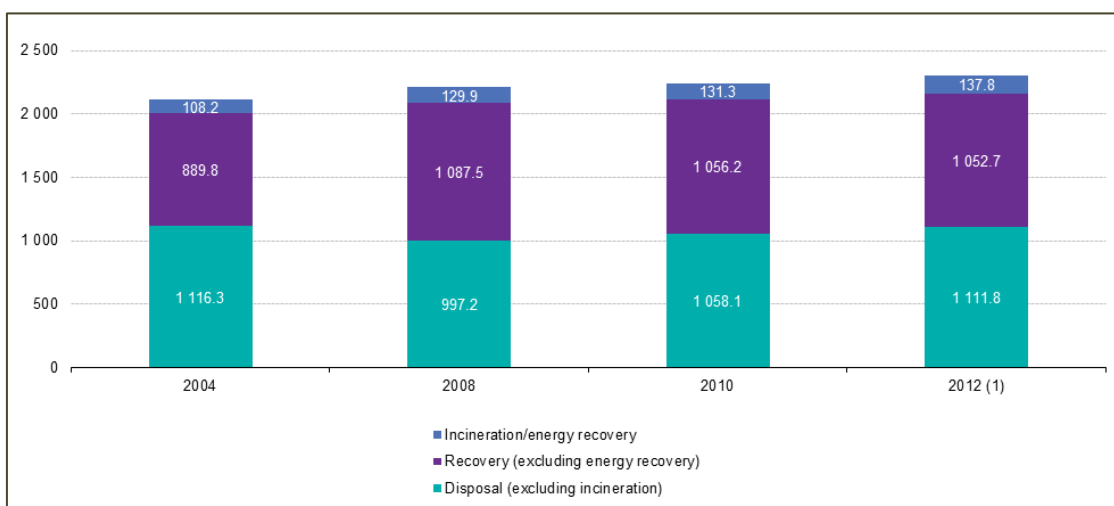


Figura 3.1. Evolució en el tractament de residus a la UE-28 (Mt), 2004-12 (Eurostat, 2012).

	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	variació (%) 1995-2014
mil·lions de tonelades																					
Abocador	144	142	143	140	139	139	135	131	124	117	109	108	106	99	96	92	84	78	71	66	-54
Incineració	32	32	35	35	36	39	40	41	41	44	48	51	52	55	56	57	60	59	62	64	100
Reciclatge	25	28	35	35	40	40	42	46	47	49	52	54	59	60	61	62	64	66	65	66	166
Compostatge	14	16	18	18	19	24	24	26	26	28	29	31	32	35	35	34	34	36	37	38	170
Altres	10	14	12	12	12	11	12	12	12	13	16	13	11	10	7	7	6	6	6	5	-52
kg/capita																					
Abocador	302	296	299	290	288	288	278	269	255	239	221	220	214	200	193	184	168	152	143	131	-57
Incineració	67	68	72	73	75	80	82	85	85	90	98	104	105	110	112	114	120	119	122	128	90
Reciclatge	52	59	66	72	82	83	88	95	97	99	105	109	119	120	123	124	129	131	129	132	152
Compostatge	30	34	36	37	40	49	50	53	54	57	59	62	64	71	70	68	69	72	74	76	158
Altres	22	29	26	24	25	24	24	24	24	27	33	27	22	20	15	13	13	12	10	8	-64

Fig 3.2. Evolució històrica de la generació i dels diferents tractaments aplicats a la fracció de residus municipals, exclouent els residus majors minerals, EU-28, 2004–12 (milions tones). (Eurostat, 2012)

Qualsevol tractament dels residus presenta uns avantatges i també uns inconvenients, amb el seu impacte mediambiental associat. La instal·lació d'abocadors per exemple, requereix de grans espais i pot contaminar l'aire, l'aigua i el sòl, i la incineració pot resultar en emissions de contaminants a l'atmosfera. En efecte, la incineració ha estat des dels seus inicis considerada com una font potencialment emissora de contaminants a l'atmosfera, no només de dioxines i furans, sino també de metalls pesants (Kim i col., 2008; Wang i col., 2009). No obstant, el marc normatiu relatiu a la incineració de residus (Directives 94/67/EC i 2000/76/EC) ha establert uns estrictes límits d'emissió i impulsat la necessària evolució tecnològica d'aquestes plantes. En efecte, les plantes incineradores actuals suposen un important avanç respecte a les seves antecessores en termes d'eficiència en l'aprofitament energètic dels residus, però també pel que fa a les millores en el disseny de les cambres de combustió per a una destrucció més eficient dels contaminants, o a la evolució de les etapes posteriors de rentat de gasos. La figura 3.3 recull les diferents tecnologies emprades en les diferents etapes de la incineració, a les quals s'hauria d'afegir l'ús de la injecció de carbó actiu i els sistemes catalitzadors d'eliminació de NO_x, que han demostrat ser efectius també per a la reducció de les emissions de CTDs (Finocchio i col., 2006; Vehlow, 2015).

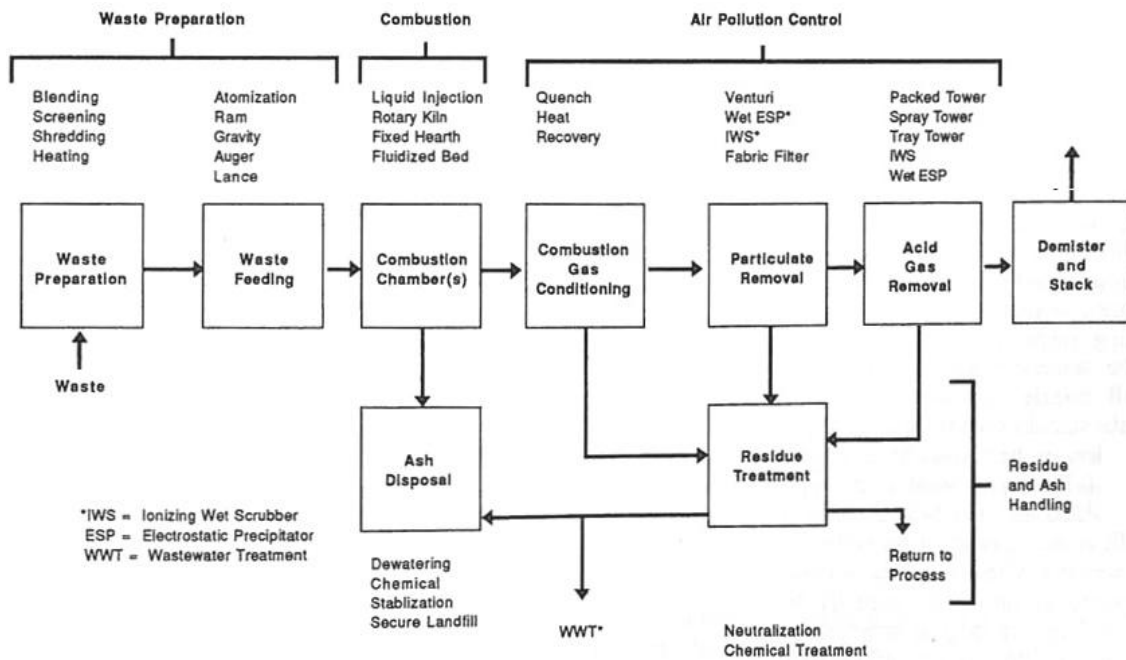


Figura 3.3. Diagrama de flux en la incineració de residus i les alternatives disponibles en cada etapa del procés. (Dempsey i col., 1993).

Així doncs, si bé les plantes de incineració son encara un motiu de preocupació per a la opinió pública pel fet de ser susceptibles de ser una de les principals fonts d'emissió de contaminants orgànics, la revisió actual dels inventaris d'emissió a Europa mostra que aquest sector ha reduït dràsticament les seves emissions totals de CTD a l'atmosfera. D'altra banda les dades recopilades per a la confecció d'aquests inventaris nacionals, mostra que la majoria de plantes actuals compleixen sense problemes amb el límit establert a la Directiva 2000/76/CE de $0,1\text{ng I-TEQ/Nm}^3$ (Quass i col., 2004).

Cal remarcar però, que tant les mesures realitzades en el marc de la Directiva 2000/76/CE per a la verificació del compliment del límit (0.1 ng I-TEQ/Nm^3), com les mesures amb les que s'han determinat els factors d'emissió en els inventaris provenen de captacions puntuals de 8 hores de durada. En aquest sentit, disposar de captadors en continu permet integrar el resultat de la mesura sobre el temps total d'operació del procés. Aquest fet és d'especial rellevància si es té en compte la quantitat de factors que alteren els nivells d'emissió de CTD d'un procés tals com les condicions de combustió, caracterització del combustible, etc. En el sector de la incineració de residus urbans, les plantes han anat adaptant-se als canvis en els tipus de residu, principalment marcada per un augment del seu poder calorífic resultant entre d'altres

factors de la retirada de la fracció orgànica. Si bé els residus urbans tenen una composició relativament homogènia en termes de humitat, poder calorífic i proporció de les diferents fraccions que el componen, en el cas dels residus industrials i perillosos, aquests presenten unes característiques molt més variables i complexes. Per aquest motiu, en el sector de la incineració de residus industrials i perillosos cada planta ha de considerar els següents factors a l'hora d'elegir els residus (UNEP, 2007):

- La eficiència de la tecnologia aplicada en el rentat de gasos per a la eliminació de cada contaminant de forma individual
- Els nivells d'emissió exigits
- Capacitat d'admissió calorífica del forn
- Disseny del sistema d'alimentació i compatibilitat amb el residu a tractar

La complexitat radica doncs en trobar un bon equilibri entre els diferents components que componen el menú del forn, i d'aquesta elecció en dependrà una adequada combustió i un eficient procés de tractament dels fums. En aquest context, en el que les emissions de CTD són susceptibles de variar degut a la presència d'alts continguts de compostos organoclorats o PCBs per exemple, és d'especial interès realitzar un control de les emissions en continu.

El següent apartat presenta els resultats obtinguts en el marc d'aquesta tesi, en l'estudi de les emissions de CTD mitjançant l'ús d'un captador en continu. Aquest estudi de dos anys de durada, ha suposat la caracterització de les emissions de CTD de l'única planta incineradora de residus industrials i perillosos a Espanya (excloent les plantes integrades en altres processos industrials). A l'Estat Espanyol, els residus perillosos representen un 3% del total de residus generats, una proporció similar a la de països veïns com França, o Portugal que amb un 4% es situen en la mitjana global europea (Fig. 3.4).

	Total waste generation		Hazardous waste		Haz. Waste share of total waste generation
	2010	2012	2010	2012	2012
EU-28	2 460 330	2 514 220	97 490	99 850	4%
Belgium	62 537	67 630	4 479	4 258	6%
Bulgaria	167 396	161 252	13 553	13 407	8%
Czech Republic	23 758	23 171	1 363	1 481	6%
Denmark	16 218	16 332	1 225	1 193	7%
Germany	363 545	368 022	19 931	21 984	6%
Estonia	19 000	21 992	8 962	9 159	42%
Ireland	19 808	13 421	1 972	1 385	10%
Greece	70 433	72 328	292	297	0%
Spain	137 519	118 562	2 991	3 114	3%
France	355 081	344 732	11 538	11 303	3%
Croatia	3 158	3 379	73	123	4%
Italy	158 628	162 765	8 543	9 474	6%
Cyprus	2 373	2 086	37	31	1%
Latvia	1 498	2 310	68	95	4%
Lithuania	5 578	5 679	105	137	2%
Luxembourg	10 441	8 397	380	315	4%
Hungary	16 735	16 310	541	700	4%
Malta	1 353	1 452	25	29	2%
Netherlands	120 384	123 613	4 485	4 860	4%
Austria	34 883	34 047	1 473	1 066	3%
Poland	159 458	163 378	1 492	1 737	1%
Portugal	17 313	14 184	667	545	4%
Romania	219 310	266 976	666	671	0%
Slovenia	5 986	4 547	117	133	3%
Slovakia	9 384	8 425	415	370	4%
Finland	104 337	91 824	2 559	1 654	2%
Sweden	117 645	156 307	2 528	2 697	2%
United Kingdom	236 568	241 101	7 004	7 631	3%
Iceland	511	529	8	16	3%
Liechtenstein	312	467	8	4	1%
Norway	9 433	10 721	1 763	1 357	13%
Montenegro	:	386	:	3	1%
FYR of Macedonia	2 328	8 472	150	679	8%
Serbia	33 616	55 003	11 161	14 457	26%
Turkey	783 423	1 013 226	3 226	3 988	0%
Bosnia and Herzego	:	4 457	:	946	21%
Kosovo	:	1 167	:	1	0%

Figura 3.4. Generació de Residus perillosos, kT. (Eurostat, 2012).

3.2. Article científic: “Assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran emissions from a hazardous waste incineration plant using long-term sampling equipment”

J. Rivera-Austrui, M.A Borrajo, K. Martínez, M.A. Adrados, M. Abalos, B. Van

Bavel, J. Rivera, E. Abad.

Chemosphere 82, 1343-1349, 2011.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Assessment of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran emissions from a hazardous waste incineration plant using long-term sampling equipment

J. Rivera-Austrui^a, M.A. Borrajo^b, K. Martinez^a, M.A. Adrados^a, M. Abalos^a, B. Van Bavel^c, J. Rivera^a, E. Abad^{a,*}

^a Laboratory of Dioxins, Environmental Chemistry Department, IDAEA-CSIC, J. Girona 18-26, Barcelona 08034, Spain

^b Center for Chemical Technology of Catalonia (CTQC), c/ Marçel·lí Domingo s/n, Tarragona 43007, Spain

^c MTM Research Center, School of Science and Technology, Örebro University, 701 82 Örebro, Sweden

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 September 2010

Received in revised form 8 November 2010

Accepted 10 November 2010

Available online 28 December 2010

Keywords:

PCDD/Fs

Hazardous waste incineration

Long-term sampling

Congener profile

PCA

ABSTRACT

The aim of this work is to evaluate the performance of a continuous monitoring system for the analysis of the mass concentration of PCDD/Fs from stationary sources. Data was acquired from a modern, state of the art, hazardous waste thermal treatment plant for a period of more than 2 years using a commercial available continuous monitoring system. The study consisted of a total of 16 samples, collected in periods from 1 week to 2 months resulting in an average of 360 m³ sampled flue gas per sample. The study showed the system was able to confirm that for a period of more than 2 years the plant was complying with the limit of 0.1 ng I-TEQ/Nm³. In addition, the data showed the typical fingerprint of such installations which is useful for example in impact studies. Long-term samples were compared to five short-term samples (6 h) collected every 6 months during the study period. Principal component analysis was applied to PCDD/Fs obtained data as useful statistical tool to find out trends and similarities between different samples. Improvement in terms of representativeness of data was achieved through continuous assessment since the starts of the project. The obtained data was further used to determine the emission factor for this activity and the total annual PCDD/Fs release to the atmosphere.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The emission of hazardous substances to the atmosphere as by-products from incineration processes as well as from other industrial activities such as sinter plants, cement plants with co-incineration is a major subject of concern. The stack emission of toxic substances from waste incinerators is highly dependent on the plant configuration and the residues to be managed. Typically, nitrogen oxides, sulfur dioxide, carbon dioxide, oxygen, hydrogen chloride, particulate matter, metals (lead, chromium, cadmium and arsenic) as well as volatile organic compounds (VOCs) including chloroform and trihalomethanes, carbon tetrachloride and chlorobenzenes are generally present at relatively high levels in comparison to other substances such as persistent organic pollutants (POPs). Among the emissions from incineration processes, POPs are of major concern because their physical and chemical properties, persistence, capacity to bioaccumulate or biomagnificate. Special attention has been paid to reduce the presence in the environment of pollutants such as hexachlorobenzene (HCB),

polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and particularly polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs), which are considered to be highly toxic. Several organic pollutants are listed by the Stockholm Convention (UNEP, 2002) and Regulation (EC) N° 850/2004 of the European Parliament on POPs. PAHs are present at high levels in the HWI gas emissions, PCDD/Fs often appear at much more lower concentrations. However their toxicity and persistence make them into some of the most important contaminants to be studied in stack emissions from incineration processes. In addition to that, polychlorinated biphenyls (PCBs) and particularly those with a dioxin-like activity (dl-PCBs) are also reported to be found in stack gas (Hinshaw and Trenholm, 2001), and although present at very low concentrations they are potential candidates to be studied because of their dioxin like toxicity.

In Spain, more than two decades of comprehensive studies on emission levels from many combustion processes have been undertaken since first European standard for stack gas emission (EN-1948:1996) was taken into force. Particularly urban waste management was extensively studied resulting in a number of research projects dealing with temporal trends of dioxin levels in ambient air as well as their emissions from thermal processes in agreement with the new environmental standards (Abad et al., 1997, 2002, 2003). This was followed by several dioxin inventories

* Corresponding author. Tel.: +34 93 4006100; fax: +34 93 2045904.

E-mail address: esteban.abad@idaea.csic.es (E. Abad).

from municipal waste incinerators (Fabrellas et al., 2001), coal-fired power stations (Fernández-Martínez et al., 2004), and cement kiln plants (Fabrellas et al., 2004). Moreover, in the cement production sector, the influence of using alternative waste fuels on the PCDD/Fs emission levels was assessed (Abad et al., 2004; Rivera-Austrui et al., 2010). All these studies are based on results that have been obtained from PCDD/Fs stack gas emission analyses based on short-term manual sampling carried out in sampling episodes of no more than 8 h. Now when technical advances makes longer sampling periods possible, more representative results can be achieved.

For other compounds, Directive 2000/76/EC of the European Parliament on the incineration of waste states that NO_x, CO, total particles, TOC, HCl, HF, and SO₂ should be monitored continuously since the appropriate techniques are available. In the case of POPs, particularly dioxins, the Directive sets a 6–8 h sampling period twice a year under the European Standard EN-1948:2006. This although two measurements per year often do not represent realistic POPs emissions.

In order to update standard EN-1948 to include continuous sampling of dioxins and dl-PCBs the European Committee for Standardization (CEN) is now working on a draft version of part 5. It is the expectation that continuous sampling will be mandatory in a foreseeable future for dioxin like compounds, occurring in the inorganic contaminants listed in the Directive 2000/76/EC. This new approach for sampling is essential to determine the real levels of organic pollutant emissions from incineration plants. This will allow accurate surveillance of the contaminants emitted to the atmosphere and result in more representative sampling and as a consequence more precise assessment of the potential impact on the environment.

Specific information on stack emissions from individual hazardous waste incinerator (HWI) is scarce in the international literature. For example, in several European countries including Spain, there is only one specific HWI and despite several studies have been conducted related to the impact on its surrounding environment (Schuhmacher et al., 2002) and on occupational workers (Mari et al., 2007), information on the organic pollutant stack emissions from these plants are scarce and not published in the international literature. In this study, a 'state of the art' HWI was used to validate the usefulness of a continuous monitoring system. In addition, multivariate statistical methods were used to study the 'dioxin' pattern of the HWI. This provides both more information on continuous monitoring systems as well as reliable information on the emission of dioxins from Spain's only HWI facility.

2. Materials and methods

2.1. Sampling

2.1.1. Continuous sampling monitoring

The sampling system used to study the advantages of continuous monitoring of PCDD/Fs was based on the long-term sampler DioxinMonitoringSystem[®] (MonitoringSystems, Bad Voeslau, Austria). The principle of this system has been described in detail elsewhere (Steiner, 2003). Briefly, the sampling is based on the dilution method proposed in EN-1948:2006 Part 1. The flue gas is isokinetically pumped by the alternate use of two titanium probes to a thermostatic mixing chamber, where the gas is mixed with purified dry air to get a temperature of 40 °C and allow PCDD/Fs collection without the presence of condensates. In addition the system provides continuous data on humidity content of sampled gas which, together with oxygen data, is used to normalize the gas volume. The diluted gas passes through a cartridge containing a

particle filter followed by two dry polyurethane foams where the PCDD/Fs present in the gas are trapped.

The whole sampling process was controlled by the addition of the standard solution EN-1948SS (Wellington Laboratories, Canada) containing 4000 pg of ¹³C-1,2,3,7,8-PeCDF and ¹³C-1,2,3,7,8,9-HxCDF and 8000 pg of ¹³C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF. The sampling campaigns were carried out on a monthly basis, resulting in an average volume of approximately 360 N m³ of flue gas sampled. The total data corresponds to 16 sampling periods covering a 2 year emission monitoring program started in August 2007.

2.1.2. Short-term sampling

A total of five short-term samples were collected according EN-1948:1 filter condenser method, by means of a manual sampling train mainly composed by a particle filter in a heated box followed by Amberlite XAD-2 body. The standard solution added in this cases for sampling process control EN-1948SS (Wellington Laboratories, Canada) contained 400 pg of ¹³C-1,2,3,7,8-PeCDF and ¹³C-1,2,3,7,8,9-HxCDF and 800 pg of ¹³C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF. Sampling campaigns were carried out every 6 months and sampling times were about 6–8 h resulting in average volume sampled around 10 N m³.

2.2. HWI description

The studied HWI is located near Tarragona, in 50 km² industrial area including chemical and petrochemical plants, as well as a municipal waste incinerator. Starting the operation in 1999, it is the only HWI plant in Spain. The plant is equipped with a rotary kiln operating at 1100 °C, a post-combustion chamber working at 900 °C and an outlet temperature from the boiler of 350 °C, with a capacity for about 40,000 Mg of hazardous waste per year composed of mixtures of drilled and blended solid wastes combined with explosives or undesirable wastes. The mixture is fed to the kiln and several parameters such as calorific value, halogenated compounds or heavy metals content are taken into account before the thermal process is started. Air pollution control system consists on an electrostatic precipitator followed by a three layer humid scrubber and a catalytic converter (selective catalytic reduction) to treat 43,800 m³ h⁻¹ of flue gas. The plant operates with an energy recovery of 25,000 kW h year⁻¹.

2.3. PCDD/Fs analysis

The analytical methodology in this study followed the minimum requirements described in the European Standard EN-1948:2006. Nevertheless, it should be pointed out that the amount of standards added was adapted to the expected concentration of PCDD/Fs to be found in the samples in a monthly based sampling campaign.

2.3.1. Chemical reagents and standard solutions

All solvents (acetone, dichloromethane, toluene, ethyl acetate, n-hexane and isooctane) for organic trace analysis were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Nonane and tetradecane were from Fluka (Fluka chemie Gmh. Switzerland). Amberlite XAD-2 was obtained from Supelco (Supelco, Bellefonte PA, USA). Polyurethane foams (PUFs) as well as the filters were supplied by MonitoringSystems (MonitoringSystems, Wien, Austria). Multilayer silica, basic alumina and activated carbon were obtained from FMS Inc. (FMS Inc., Boston, USA). Perfluorokerosene (PFK) low boiling grade for mass spectrometry was from Sigma Aldrich (Spain). Quantification of 2,3,7,8-PCDDs/Fs were performed following minimum requirements described in EN-1948:2006. For this purposes standard solutions in nonane (EN-1948 CS-1 to CS-5, EN-1948 ES, EN-1948 SS, EN-1948 IS from Wellington Labs., Guelph, Ontario,

Canada) were used for instrument calibration, quantification, sampling and analytical recovery. Certified reference materials (BCR-490, 1996; BCR-615, 2002) were purchased from Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, Geel, Belgium) for quality assurance and quality control (QA/QC) (Martínez et al., 2009).

2.3.2. Extraction and clean-up

Polyurethane foams and filter were spiked with a mixture of thirteen ^{13}C -PCDD/F mixture (EN-1948-ES, Wellington Laboratories, Canada) consisting on 4000 pg for tetra to hexa labeled compounds and 8000 pg for hepta to octa-ones. This modification is a ten fold increase with respect to the regular procedure described in EN-1948 standard and is necessary in order to take an aliquot emulating an 8 h sampling as well as to avoid a large amount of interferences that complicates the analytical procedure. An acid treatment with 3 M HCl for 2 h was applied to the filter in order to break the matrix and remove the PCDD/Fs from the particulate matter. After 2 h, samples were Soxhlet extracted for 2×24 h with 950 mL refreshed toluene (Merck, Germany). Finally the extract was concentrated in a rotary evaporator (Büchi, Switzerland) and then transferred to n-hexane prior to clean-up. A 5% (v/v) aliquot of the extract was taken to continue the analytical process. An extra manual clean-up step was also performed in order to remove major interferences consisting on a column (140 g acidic silica modified with 44% sulfuric acid w/w, 70 g basic silica modified with 33% sodium hydroxide w/w) conditioned with 300 mL of hexane. The target compounds were then eluted with 600 mL of same solvent.

The extra step was followed by the normal routine consisting on an automated clean-up step performed by means of Power Prep™ system (FMS Inc., Boston, USA) based on solid–liquid adsorption chromatography on a sequential array of three different

pre-packed Teflon columns: multilayer silica, alumina and PX-21 carbon adsorbents, respectively (FMS Inc., Boston, USA). The obtained PCDD/Fs fraction is ready to be injected after adding the corresponding recovery standard (EN-1948-IS, Wellington Laboratories, Canada) containing 400 pg of each congener as indicated in European Standard EN-1948:2006.

The extraction and clean-up applied for the short-term samples was already reported by Abad et al. (1997).

2.3.3. HRGC–HRMS analysis

Instrumental analysis were performed on a gas chromatograph (Agilent 6890N, USA) fitted with a DB-5 ms (60 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μm film thickness) fused silica column (J&W Scientific, CA, USA) coupled through a heated transfer line kept at 280 $^{\circ}\text{C}$ to a high resolution mass spectrometer (Waters, AutoSpec Ultima NT) controlled by Masslynx data system and operated in SIM mode at 10,000 resolving power (10% valley definition).

Quantification was performed using the isotopic dilution method. Relative response factors were performed for each individual analyte by the analysis of six different calibration solutions for PCDD/Fs previously described in the chemical reagents and standard solutions section. TEQs values were calculated in upperbound assuming limit of quantification (LOQ) for those non-quantifiable or below the limit of detection (LOD). The detection limit for PCDD/Fs is defined as the minimum concentration of analyte that produces a clear peak with an acceptable chlorine isotope ratio and with a signal-to-noise ratio equal to 3. In our study, the chlorine isotope ratio for the molecular cluster ions was within $\pm 15\%$ of the theoretical ratio. The peak responses for each of the two selected molecular cluster ions were at least two orders of magnitude higher than the background noise level. In addition to that, limit of detection was also based on the analysis of blank samples covering whole analytical process.

Table 1

Concentration of 2,3,7,8 chloro substituted PCDDs/PCDFs in stack gas emission samples expressed in ng Nm^{-3} obtained along 2 years with long-term monitoring system.

PCDD/Fs ($\text{ng N}^{-1} \text{m}^3$)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16
2,3,7,8-TCDF	0.009	0.011	0.007	0.006	0.004	0.005	0.002	0.008	0.002	0.006	0.004	0.003	0.004	0.007	0.008	0.013
1,2,3,7,8-PeCDF	0.016	0.019	0.010	0.007	0.007	0.010	0.004	0.016	0.004	0.015	0.010	0.006	0.012	0.017	0.015	0.039
2,3,4,7,8-PeCDF	0.023	0.024	0.016	0.012	0.010	0.016	0.005	0.044	0.011	0.018	0.014	0.006	0.017	0.041	0.027	0.047
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.029	0.038	0.017	0.012	0.012	0.020	0.007	0.055	0.012	0.021	0.017	0.011	0.025	0.059	0.040	0.079
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.026	0.034	0.016	0.012	0.012	0.020	0.007	0.090	0.013	0.022	0.017	0.011	0.032	0.081	0.053	0.083
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.032	0.039	0.021	0.015	0.015	0.024	0.010	0.247	0.019	0.033	0.026	0.016	0.051	0.154	0.081	0.097
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.0003	0.006	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.002	0.002
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.088	0.109	0.058	0.035	0.038	0.079	0.027	0.416	0.040	0.072	0.061	0.040	0.131	0.375	0.169	0.341
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.005	0.006	0.004	0.002	0.002	0.004	0.002	0.050	0.004	0.003	0.003	0.003	0.008	0.032	0.011	0.016
OCDF	0.020	0.026	0.015	0.007	0.007	0.015	0.006	0.430	0.010	0.012	0.009	0.008	0.032	0.163	0.039	0.046
2,3,7,8-TCDD	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0002	0.001	0.0002	0.001	0.0005	0.0004	0.001	0.001	0.001	0.001
1,2,3,7,8-PeCDD	0.007	0.010	0.004	0.004	0.003	0.004	0.002	0.005	0.003	0.006	0.005	0.003	0.005	0.007	0.006	0.009
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.006	0.009	0.004	0.003	0.002	0.004	0.001	0.007	0.003	0.005	0.004	0.002	0.004	0.008	0.006	0.008
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.013	0.017	0.008	0.005	0.004	0.007	0.003	0.016	0.006	0.009	0.007	0.004	0.008	0.018	0.014	0.016
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.006	0.009	0.004	0.002	0.002	0.004	0.001	0.008	0.003	0.005	0.004	0.002	0.004	0.008	0.008	0.007
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.027	0.041	0.022	0.011	0.009	0.017	0.007	0.155	0.016	0.019	0.017	0.012	0.025	0.079	0.058	0.047
OCDD	0.021	0.037	0.026	0.010	0.008	0.018	0.008	0.472	0.016	0.016	0.012	0.011	0.033	0.121	0.058	0.059
Total I-TEQ ($\text{ng N}^{-1} \text{m}^3$)	0.030	0.037	0.020	0.015	0.013	0.021	0.007	0.077	0.014	0.025	0.019	0.011	0.027	0.064	0.042	0.066
<i>Sampling recoveries (%)</i>																
^{13}C -1,2,3,7,8-PeCDF	113	68	68	87	104	115	105	107	39	93	85	103	34	81	36	64
^{13}C -1,2,3,7,8,9-HxCDF	91	91	94	92	94	112	104	113	124	105	96	97	61	92	102	92
^{13}C -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	72	75	85	77	81	104	96	94	119	76	86	94	54	97	97	86
Sampled flue gas (m^3 , l 1% O_2 , dry)	89.3	250.3	335.3	312.0	356.6	283.2	126.2	85.8	1002.6	247.0	568.8	337.8	681.9	422.1	478.2	292.3
Sampling time (d)	8	31	30	26	33	32	8	10	55	20	38	27	51	36	44	29
Sampling time (h)	184.6	751.5	726.9	615.0	792.1	766.3	182.2	242.1	1328.6	481.0	907.9	644.2	1230.0	869.9	1053.5	696.3
Installed time (d)	8	44	33	30	33	35	34	35	71	119	40	27	52	50	40	29
Q = Sampled flue gas/ sampling time	0.48	0.33	0.46	0.51	0.45	0.37	0.69	0.35	0.75	0.51	0.63	0.52	0.55	0.49	0.45	0.42
Ratio PCDF:PCDD	3.06	2.46	2.41	3.11	3.68	3.58	3.17	2.05	2.41	3.36	3.31	2.97	3.93	3.85	2.98	5.20

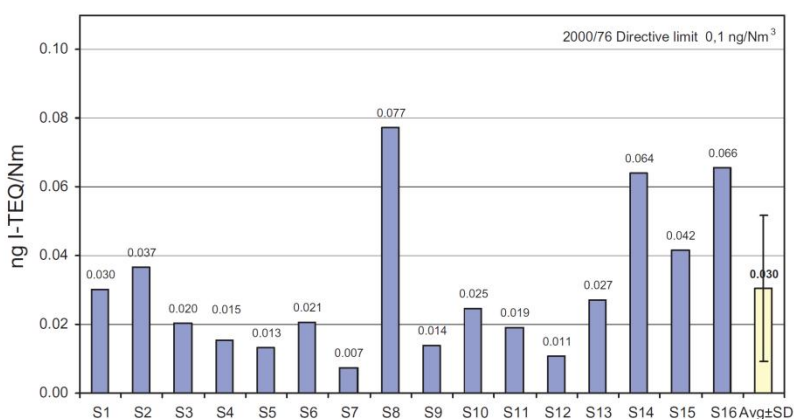


Fig. 1. PCDD/F concentrations (ng N⁻¹ m³) in 16 consecutive sampling episodes.

2.3.4. Quality control criteria

Quality criteria were based on the applications of quality control (QC) and quality assurance (QA) measures including analysis of procedural blanks, analysis of certified reference materials or participation in intercalibration exercises as a current quality policy of the Laboratory of Dioxins, which have been reported by van Bavel and Abad (2008). In this study, the analysis of two blanks including sampling materials (filter and PUFs) resulted of 10 pg I-TEQ (0.00003 ng I-TEQ Nm⁻³, considering an average sampling volume of 360 N m³). In addition to that, a re-extraction of a sample (S3 in Table 1) in which about 7000 pg TEQ were reported (0.019 ng I-TEQ Nm⁻³ with average sampling volume of 360 Nm³) was performed. The re-extraction presented a value of only 0.3% (20 pg I-TEQ) showing that extraction efficiencies were in agreement with the European standard requirement. In general, also recovery rates for sampling and analysis fulfilled the minimum requirements described in Standard EN-1948:2006. Only three samples (S9, S13, S15) showed sampling recoveries lower than 50% for the more volatile congener in the standard mixture, ¹³C-PeCDF. For these three cases the sampling period was nearly 60 d, which is more than two times the normal time. Further studies on the breakthrough of PCDD/Fs based on the separate analysis of first and second PUF are recommended. The obtained results should be analysed in function of several parameters like instant flow, temperature on adsorbent stage, and sampling period.

2.4. Statistical analysis

Principal component analysis (PCA) is a widely used multivariate statistical technique in chemistry (Wold et al., 1987; Van Bavel et al., 1992). Based on the reduction of a set of variables into a smaller set of linear combinations that account for the most variance of the original set, it provides a tool to analyze and interpret the underlying data structure of a complex data set.

In this study, PCA was used to delineate general trends and irregularities in the descriptors, and to compare behavior of samples obtained by the two different sampling techniques. For this purpose congener contribution of each sample (16 long-term and 5 short-term) was used as descriptive data. Before performing the analysis the were centred and scaled to unit variance and organised in objects (the long-term samples S1–S16, and short-term samples a–e) and loadings (the different PCDD/F congener profiles). Minitab 16 statistical software (2010) (Minitab, Inc., PA, USA) was used to obtain eigenanalysis of the correlation matrix, as well as score plot and loading plot.

3. Results and discussion

The validation of the sampling system was performed from August 2007, parallel with the installation of the first continuous sampling device in Spain, until July 2009. The sampling campaign covered a total of 93% of the total operating time. The results from the 16 consecutive samples which were carried out in a monthly basis are summarized in Table 1. Congener concentrations are expressed in ng Nm⁻³ as well as total I-TEQ concentration (ng I-TEQ Nm⁻³). In addition sampling recovery rates, sampled flue gas volumes and sampling period (expressed in days) are included.

The absolute levels expressed in TEQ in Fig. 1, varied from 0.011 to 0.077 ng TEQ Nm⁻³, resulting in an average of 0.030 ng TEQ Nm⁻³ (RSD = 70%, n = 16), indicating good performance of sampling system over a large concentration range. This data was compared with the 6 h manual sampling performed during the same 2 year time period which results are presented in Table 2. The levels of both the average and maximum values are significantly lower for short-term samples which varied from 0.007 to

Table 2
Concentration of 2,3,7,8 chloro substituted PCDD/Fs determined in same period with short-term sampling determinations (≈6 h).

PCDD/Fs (ng N ⁻¹ m ³)	ST-1	ST-2	ST-3	ST-4	ST-5
2,3,7,8-TCDF	0.003	0.007	0.001	0.004	0.006
1,2,3,7,8-PeCDF	0.005	0.008	0.003	0.006	0.011
2,3,4,7,8-PeCDF	0.007	0.012	0.004	0.009	0.018
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.009	0.010	0.006	0.007	0.018
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.008	0.010	0.006	0.009	0.020
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.011	0.011	0.009	0.011	0.031
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.001	0.0004	0.001	0.001	0.001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.027	0.025	0.022	0.028	0.060
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.002	0.003	0.002	0.004	0.004
OCDF	0.010	0.011	0.008	0.015	0.015
2,3,7,8-TCDD	0.0003	0.001	0.001	0.0002	0.001
1,2,3,7,8-PeCDD	0.003	0.003	0.002	0.001	0.004
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.002	0.002	0.002	0.001	0.003
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.005	0.004	0.003	0.002	0.005
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.003	0.002	0.002	0.001	0.003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.011	0.008	0.010	0.006	0.016
OCDD	0.012	0.004	0.011	0.010	0.018
Total I-TEQ (ng N ⁻¹ m ³)	0.010	0.014	0.007	0.010	0.021
Sampling recoveries (%)					
¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	107	104	106	106	97
¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	92	114	102	113	107
¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	69	106	70	108	67

0.021 ng TEQ Nm⁻³ (mean 0.012 ng TEQ Nm⁻³, RSD = 45%, $n = 5$). The total of five samples were collected using a manual sampling train, based on the filter/cooler method as described in the EN-1948:2006 European Standard and sampling was performed between 6 and 8 h. The relative high levels measured at periods corresponding to S8, S14 and S16 are consequently missed by the manual short-term sampling system. It is obvious that the time resolution when doing short-term sampling is not enough to monitor PCDD/F emission from HWI plants. The time averaged long-term sampling however does cover the total emission. This observation is in agreement with the literature where start-up or changes in operating conditions have resulted in 'TEQ' emission peaks (Löthgren and Van Bavel, 2005; Tejima et al., 2007; Wang et al., 2007).

The relative PCDD/F congener pattern is compared in Fig. 2, where the average pattern of the short-term sampling ($n = 5$) and the long-term sampling ($n = 16$) are given. The average pattern of both methods are very similar, which of course is expected monitoring the same HWI. Although in some cases when extreme low

levels are present in the stack the influence of the LOD for the short-term sampling can have an influence on the upper bound and lower bound TEQ, this does not seem to be the case for this data set.

The general PCDD/F congener patterns during the different sampling days of the HWI were further studied and as expected from a thermal process more PCDFs than PCDDs were found in the flue gas with a Ratio_{PCDD/PCDF} of 3–4 which has been reported for other HWI (Tejima et al., 2007). Congener-specific distribution showed large similarity at first sight in all samples. All the congener profiles were found to be characterized by relatively high levels of 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, OCDF and 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD as shown in Fig. 2. This profile is in accordance with stack emission patterns reported for other HWIs (Kim et al., 2005; Löthgren and Van Bavel, 2005; Choi et al., 2008).

Because it is difficult to compare the congener specific data in detail from the large number of samples including both the short-term and long-term techniques, multivariate statistics were applied on the data set using principal component analysis (PCA).

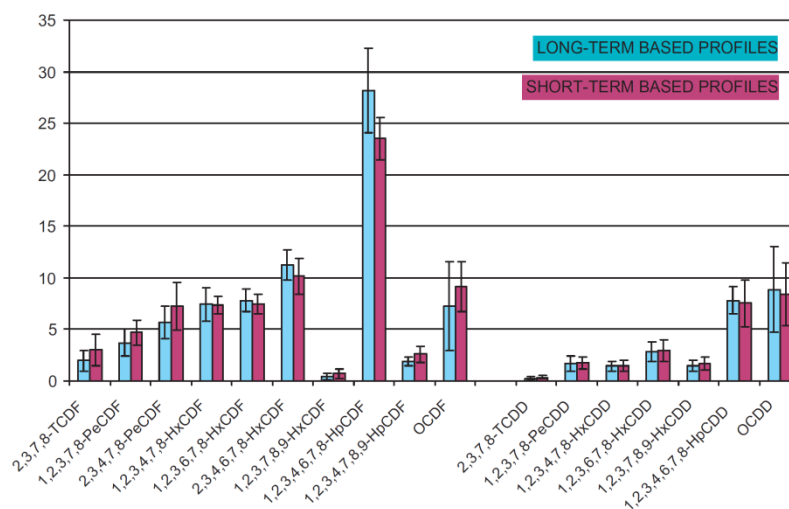


Fig. 2. Average congener-specific profiles achieved by using long-term and short-term sampling devices.

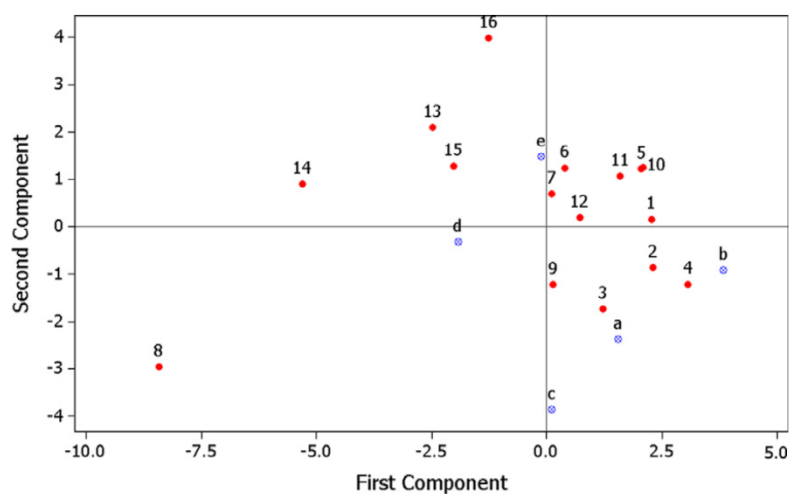


Fig. 3. Score plot vector 1 vs vector 2. Observations 1–16 correspond to consecutive long-term measurements. Observations a–e correspond to consecutive short-term sampling based results on the same period.

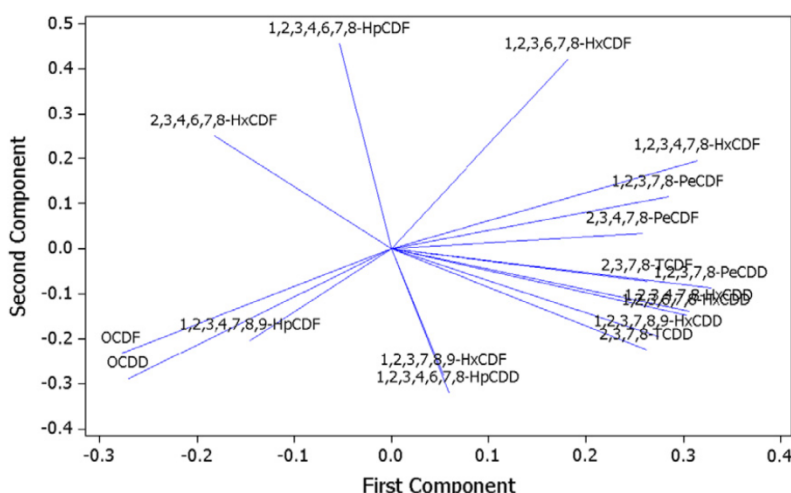


Fig. 4. Loading plot vector 1 vs vector 2. Low-chlorinated congeners are situated to the right while PCDDs are situated to the bottom and mainly PCDFs to the top of the diagram.

The resulting PCA model explained 69% of the variance in the data (PC1 49%, PC2 20%) and the first two PCs were found to be significant according to cross validation ($Q = 44\%$). The so called score plot is given in Fig. 3, and here the relation or correlation between the objects (the samples) is depicted. This figure shows that there is very little difference between the short-term samples a–e and the majority of the long-term samples (S1–7, S9–12) which are all located in the right side of the plot (positive or only small negative PC1 values). However the congener pattern and composition especially of long-term samples S8 but also samples S13–S16 is different showing negative PC1 values in addition to positive PC2 values (S13–16) or negative PC2 values (S8). The corresponding loadings plot, Fig. 4, (showing the different PCDD/F congeners) reveals which congeners are different between the samples in addition to their inner relation. This loadings plot clearly shows that the furans, especially 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, OCDF and OCDD are higher in these samples. In particular for S8, the pattern differs with relation to 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, OCDF and OCDD. This illustrates that multivariate statistics are very useful in identifying subtle difference in emission patterns in relation to operating conditions. This option could be studied in more depth when detailed operating conditions become available for example start-up or production stop.

The in our opinion much more reliable long-term measurement were used to re-calculate the emission factors for the HWI. When considering the obtained average emission value, a total of 42,033 Mg of hazardous waste treated per year reported by the plant, a flue gas amount of $49,430 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ and total annual operation time of 7240 h year^{-1} the emission factor results in $0.25 \mu\text{g TEQ t}^{-1}$ HW burned. This value represents only a third of the value proposed in the UNEP manual for screening quantification of plant emissions by sectors (UNEP, 2006) assuming an emission factor of $0.75 \mu\text{g TEQ t}^{-1}$ hazardous wastes treated in plants with 'state of the art' incineration and a modern APCS technology. Other cases of emission level overestimations were reported by Quass et al. for both German and French HWI (Quass et al., 2001). Long-term monitoring of plant emissions could be helpful to update some of the sectorial emission factors based on more realistic data.

In addition, a re-evaluation of the total annual release of the plant was performed, as it is more accurate to calculate this from averaged emission values that covers all operation modes, as compared to short-term sampling measurements that are usually representative of best performance conditions of the plant. The

calculated annual release using long-term continuous data results in $10.72 \text{ mg TEQ year}^{-1}$ annual release for the investigated HWI, which represents about 1.6% of the $628 \text{ mg TEQ year}^{-1}$ assumed for this plant with the use of emission factors during Stage II of European Dioxin Inventory in 2001.

4. Conclusions

In summary, long-term sampling based on a monthly basis was found to be more reliable to monitor PCDD/F emissions from HWIs than occasional short-term sampling. The hourly time resolution of short-term sampling does not cover changes in operating conditions or other extreme events and thus reports wrong emissions.

Multivariate statistics are very useful for the evaluation of continuous monitoring data of congener specific PCDD/F data and subtle differences in the dioxin pattern were identified.

The emission factor for PCDD/F from 'state of the art' HWI is largely overestimated, as comparison with 'real' life data acquired over a 2 year period showed.

Acknowledgments

The project was supported by Direcció General de Qualitat Ambiental (Environmental Agency of Catalonia) and Agència de Residus de Catalunya (Waste Agency of Catalonia). The study was financed by Spanish Ministry of Science and Innovation (Project CTM2006-04608) and Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (Project 314/2006/3-11.5) and Spanish National Research Council (Project 200480E539). Authors would like to thank Lluís Marco from Department of Statistic of Universitat Politècnica de Catalunya (UPC-ETSEIB) for his helpful comments on statistics.

References

- Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., 1997. Application of DB-5ms gas chromatography column for the complete assignment of 2,3,7,8-substituted polychlorodibenzo-p-dioxins and polychlorodibenzofurans in samples from municipal waste incinerator emissions. *J. Chromatogr. A* 786, 125–134.
- Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., Gustems, L., Massagué, G., Puig, O., 2002. Surveillance programme on dioxin levels in ambient air sites in Catalonia (Spain). *Chemosphere* 49, 697–702.
- Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., 2003. Improvements in dioxin abatement strategies at a municipal waste management plant in Barcelona. *Chemosphere* 50, 1175–1182.

- Abad, E., Martínez, K., Caixach, J., Rivera, J., 2004. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin/polychlorinated dibenzofuran releases into the atmosphere from the use of secondary fuels in cement kilns during clinker formation. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4734–4738.
- Choi, K.I., Lee, S.H., Lee, D.H., 2008. Emissions of PCDD/DFs and dioxin-like PCBs from small waste incinerators in Korea. *Atmos. Environ.* 42, 940–948.
- Council Regulation (EC) N° 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on Persistent Organic Pollutants. Official Journal of the European Union.
- Council Directive 2000/76/EC of 4 December 2000 on the Waste Incineration. Official Journal 28/12/2000, L 332/91–111.
- EN-1948-1,2,3:2006, 2006. European Standard, Stationary Source Emissions. Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs and Dioxin-like PCBs. European Committee for Standardization, Brussels.
- Fabrellas, B., Sanz, P., Abad, E., Rivera, J., 2001. The Spanish dioxin inventory part I: incineration as municipal waste management system. *Chemosphere* 43, 683–688.
- Fabrellas, B., Larrazábal, D., Martínez, M.A., Sanz, P., Ruiz, M.L., Abad, E., Rivera, J., 2004. Global assessment of PCDD/F emissions from the Spanish cement sector. Effect of conventional/alternative fuels. *Organohalogen Compd.* 66, 905–911.
- Fernández-Martínez, G., López-Vilariño, J.M., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., Abad, E., Rivera, J., 2004. First assessment of dioxin emissions from coal-fired power stations in Spain. *Chemosphere* 57, 67–71.
- Hinshaw, G.D., Trenholm, A.R., 2001. Hazardous waste incineration emissions in perspective. *Waste Manage.* 21, 471–475.
- Kim, B., Lee, S., Mun, S., Chang, Y., 2005. A case study of dioxin monitoring in and around an industrial waste incinerator in Korea. *Chemosphere* 58, 1589–1599.
- Löthgren, C.J., Van Bavel, B., 2005. Dioxin emissions after installation of a polishing wet scrubber in a hazardous waste incineration facility. *Chemosphere* 61, 405–412.
- Mari, M., Borrajo, M.A., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2007. Monitoring PCDD/Fs and other organic substances in workers of a hazardous waste incinerator: a case study. *Chemosphere* 67, 574–581.
- Martínez, K., Rivera-Austrui, J., Adrados, M.A., Abalos, M., Llerena, J.J., van Bavel, B., Rivera, J., Abad, E., 2009. Uncertainty assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated biphenyl analysis in stationary source sample emissions in accordance with the impending European standard EN-1948 using fly ashes. *J. Chromatogr. A* 1216, 5888–5894.
- Quass, U., Fermann, M., Bröker, G. Dioxin Inventory Reports (Stage II 2001). North Rhine-Westphalia State Environment Agency (LUA NRW) ISSN 0947-5206.
- Rivera-Austrui, J., Martínez, K., Abad, E., Rivera, J., 2010. El control de emisiones de contaminantes persistentes en la utilización de combustibles alternativos en la industria del cemento. *Revista Técnica Cemento Hormigón* 939, 74–81.
- Schuhmacher, M., Agramunt, M.C., Rodríguez-Larena, M.C., Díaz-Ferrero, J., Domingo, J.L., 2002. Baseline levels of PCDD/Fs in soil and herbage samples collected in the vicinity of a new hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain. *Chemosphere* 46, 1343–1350.
- Steiner, T., 2003. Implementation of the new requirements of the EN1948-1 to the construction and operation of the dioxin monitoring system. *Organohalogen Compd.* 66, 787–790.
- Tejima, H., Nishigaki, M., Fujita, Y., Matsumoto, A., Takeda, N., Takaoka, M., 2007. Characteristics of dioxin emissions at startup and shutdown of MSW incinerators. *Chemosphere* 66, 1123–1130.
- UNEP (United Nations Environment Programme), 2002. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Geneva, Switzerland.
- Van Bavel, B., Abad, E., 2008. Long-term worldwide QA/QC of dioxins and dioxin-like PCBs in environmental samples. *Anal. Chem.* 80, 3956–3964.
- Van Bavel, B., Lindström, G., Sjöström, M., Håkansson, H., 1992. Multivariate data analysis applied in a toxicokinetic study on polychlorinated dibenzofurans in liver and fat tissue of test animals. *Chem. Intel. Lab. Syst.* 14, 235–243.
- Wang, L., Hsi, H., Chang, J., Yang, X., Chang-Chien, G., Lee, W., 2007. Influence of start-up on PCDD/Fs emission of incinerators. *Chemosphere* 67, 1346–1353.
- Wold, S., Esbensen, K., Geladi, P., 1987. Principal component analysis. *Chem. Intel. Lab. Syst.* 2, 37–52.

3.3. Determinació en continu de les emissions de PCDD/F, dl-PCBs i altres contaminants en la indústria del ciment.

En aquest apartat es presenten els resultats obtinguts en diferents projectes duts a terme en la indústria del ciment. S'exposa en primer lloc una revisió de l'estat actual del sector i del seu ús de matèries primes i combustibles alternatius. En segon lloc, s'exposen algunes consideracions respecte a les emissions de CTD i la influència en aquestes de l'ús de combustibles alternatius. Finalment, s'inclouen els dos articles científics corresponents als estudis realitzats en el marc d'aquesta tesi, amb captadors en continu en aquest sector.

Fabricació de ciment i ús de matèries i combustibles alternatius

El ciment té com a component principal el clínquer, produït a partir de la calcinació de carbonat càlcic, seguida d'una reacció a elevada temperatura (1450 °C) de l'òxid de calci resultant de la calcinació amb sílice, alumina i òxids de ferro, per donar lloc a silicats, aluminats i ferrats de calci. L'última fase es realitza en un molí de ciment on s'afegeix al clínquer guix i altres materials en funció de les especificacions de qualitat del producte final a obtenir. El procés descrit es pot dur a terme en tres variants: humit, semisec i sec, les diferents etapes dels quals es representen esquemàticament a la Figura 3.5. El procés sec és clarament predominant a Europa (degut a la superior eficiència energètica que presenta), i la presència del procés humit es pot considerar testimonial.

Degut a les necessitats energètiques del procés de cocció del clínquer, la indústria de fabricació de ciment s'ha caracteritzat tradicionalment per ser un consumidor intensiu d'energia. S'estima que el sector representa aproximadament un 10-15% del consum total energètic industrial a nivell mundial (Madloul i col., 2011).

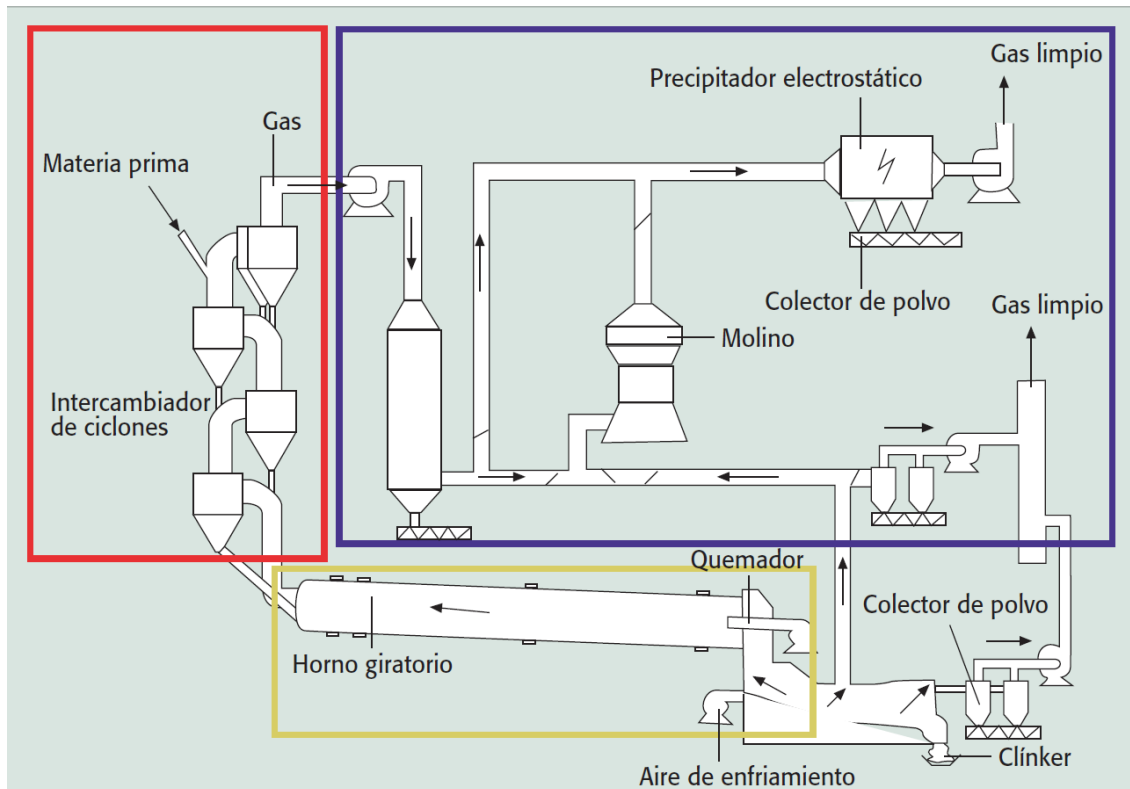


Figura 3.5. Forn rotatiu amb precalcinador ciclònic i recollida de cendres volants. Els requadres indiquen les diferents zones tèrmiques. (Karstensen, 2008)

D'altra banda, les plantes de fabricació de ciment es caracteritzen pel seu consum intensiu de matèries primeres i combustibles fòssils, així com per ser un important emissor de contaminants entre els quals cal citar el CO_2 . No obstant això, el sector ha reduït la seva contribució a les emissions globals entre un 6% i un 5% en els darrers 5 anys, i fins a un 4% a Europa, degut en gran part als avenços en termes d'eficiència energètica i a l'ús de matèries i combustibles alternatius (Mikulcic i col., 2013). En efecte, aquesta darrera pràctica no només permet assolir una reducció de les emissions de gasos amb efecte hivernacle (GEF) en consonància amb els objectius del Programa Europeu per al canvi climàtic (Comissió Europea, 2005), si no que representa una opció més entre els diferents tractaments que contempla, de forma jeràrquica, la Directiva marc sobre residus (Directiva 2008/98/CE), entre els quals es troba, la reutilització, el reciclatge de materials o altres processos com l'aprofitament energètic i l'abocament controlat.

L'ús de combustibles alternatius a la indústria del ciment no és una pràctica nova, ja als anys 90 fins a un 70% dels residus perillosos líquids i sòlids incinerats als Estats

Units es cremaven en forns de clínquer (Kleppinger E.W; 1993). Actualment, la substitució dels combustibles fòssils és una pràctica ben coneguda i estesa en nombrosos països. Alguns d'aquests amb més de 30 anys d'experiència en aquest camp, i amb unes institucions que promouen aquesta pràctica sempre i quant es compleixin els requeriments en relació a les característiques dels combustibles emprats, les condicions del procés i el control de les emissions. En els països on aquesta pràctica està ben establerta, generalment s'han establert uns requisits que han de complir els diferents combustibles alternatius per tal de ser admesos per a la seva co-incineració (Taula 3.1).

Taula 3.1: Relació de combustibles admesos i no admesos per a la seva co-incineració (CSI, 2014)

Combustibles admesos per a la co-incineració	
Pneumàtics usats	Plàstics
Carns, farines i greixos animals	Residus de destil·lació
Serradures impregnades	Residus agrícoles i orgànics
Serradures impregnades	Pissarra i esquist bituminós
Cartró, paper, residus d'embalatge	Fraccions de carbó, coc
Fangs (fibra de paper, depuradores)	Fangs procedents de la producció de carbó
Combustibles no admesos per a la co-incineració	
Residus Nuclears	Residus hospitalaris infecciosos
Residus electrònics	Armes químiques i biològiques
Explosius	Bateries senceres
Àcids minerals	Residus municipal no destriat
Residus contenint asbestos	Altres residus de composició desconeguda
Residus amb alt contingut en cianur	

Si bé l'ús de combustibles alternatius és una pràctica estesa des de fa molts anys en alguns països, és cert que a d'altres hi ha hagut una certa reticència per part de la població i les administracions a autoritzar-la degut a l'impacte que podria tenir en les emissions del procés. No obstant, la crisi sorgida a Bèlgica l'any 1999 amb un important episodi de contaminació per dioxines de pinsos per a consum animal, va obligar a les autoritats a buscar una solució que permetés fer front a la gestió de grans quantitats de farines i greixos d'origen animal potencialment contaminats. En aquest escenari, i amb una opinió pública molt sensibilitzada pel que fa als potencials perills que aquest tractament podria tenir per a la salut pública, les autoritats van identificar

la co-incineració en plantes cimenteres d'aquestes grans quantitats de carn i ossos d'origen animal, com a la millor opció per a resoldre la crisi, donat que en permetia la destrucció en condicions respectuoses amb el medi ambient i la salut de les persones. De forma similar, la aparició de la crisi relacionada amb la Encefalopatia Espongiforme Bovina (EEB) i la posterior decisió l'any 1994 de prohibir l'ús de farines càrniques per a la alimentació del bestiar, va ocasionar un episodi semblant durant el qual les autoritats van haver de gestionar la eliminació de grans quantitats d'aquestes farines càrniques. En alguns casos, principalment a Anglaterra, es va tractar el problema mitjançant la creació de plantes incineradores especialment dedicades a la tasca d'eliminar aquests residus. No obstant, davant el fet que la necessitat de tractar aquests residus era puntual i les plantes no tenien assegurades les quantitats que en permeten el desitjable funcionament en continu, però sobretot després que les primeres experiències mostressin que la co-incineració de farines en cimenteres no suposava un augment del risc per a la salut humana ni cap increment notable de les emissions de contaminants, aquesta va passar a ser la forma de tractament predominant, atesa la capacitat de les altes temperatures i temps de residència en els forns de clínquer per a eliminar els patògens actius de la EEB (Conesa i col., 2003).

En la actualitat existeix una gran varietat de combustibles alternatius que s'utilitzen en la indústria del ciment, entre els quals destaquen pel seu ús intensiu les farines càrniques, els combustibles derivats de residus (CDR), els pneumàtics vells i els fangs de depuradora.

Ús de combustibles alternatius i emissions a l'atmosfera

L'ús d'aquests combustibles alternatius suposa la introducció en el procés de productes amb diferent composició, sovint amb un increment de metalls pesants o compostos halogenats entre altres, que podrien arribar a suposar una alteració dels nivells de contaminants emesos a l'atmosfera. En aquest sentit, el Conveni d'Estocolm inclou entre les categories d'activitats susceptibles d'alliberar una important quantitat de CTD la incineració de residus municipals, i la de co-incineració de residus municipals, perillosos o hospitalaris, o fangs de depuradora.

No obstant això, són varies les característiques intrínseques al procés de fabricació de ciment que fan d'aquest una via òptima per a la co-incineració de residus (Cembureau, 2009):

- Altes temperatures i temps de residència dels gasos al forn de clínquer i precalcinador, tal i com es mostra en detall a la Fig 3.6 on es representen les diferents temperatures a les que és sotmès el material al llarg de tot el procés de clínquerització
- Excés de O_2 en la combustió
- Elevada eficiència en la destrucció de compostos orgànics
- Neutralització dels gasos àcids, òxids de sofre i clorur de hidrogen, per la addició de cal en excés estequiomètric
- Les traces de metalls pesants s'integren en la estructura del clínquer amb lligams estables (formació de silicats metàl·lics)
- Reincorporació a matèria prima de subproductes com cendres o residus líquids de rentat de gasos.
- Al precalcinador, la entrada del material alcalí finament triturat actua com a 'rentat' de gasos amb calç (Environment Agency, 2001).

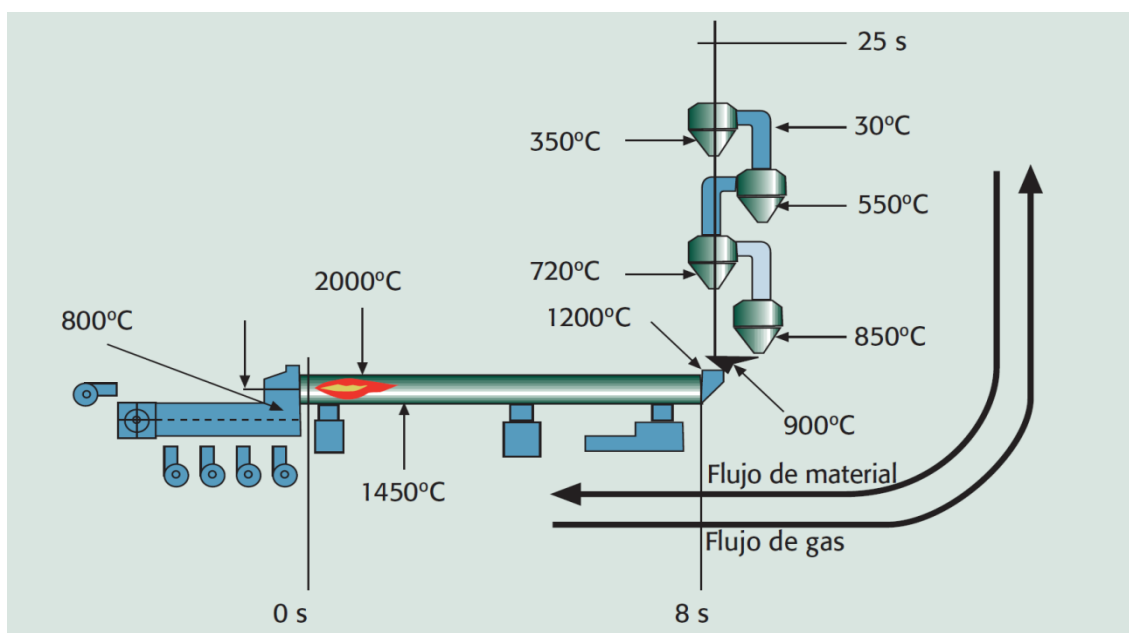


Figura 3.6. Temperatures i temps de residència del gas en un forn de clínquer amb pre-calcinador de 4 etapes. (Waltisberg, 2001).

Des dels inicis de l'ús de la co-incineració de residus en cimiteres als anys 80, s'han realitzat nombroses investigacions sobre la possible influència en les emissions a la atmosfera i la qualitat del producte resultant, sense que s'hi hagi identificat cap impacte negatiu (Lauber, 1982; Chadbourne, 1997; Balbo i col., 1998). Tampoc en el cas concret de les plantes estudiades a Espanya en el marc de la realització de l'inventari nacional d'emissions de PCDD/Fs s'ha observat una diferència significativa en els nivells d'emissió de PCDD/Fs amb l'ús de combustibles alternatius (Fabrellas i col., 2002 i 2004). Les dades publicades sobre les emissions del sector a nivell global en els darrers anys revela que el sector contribueix actualment en menys d'un 1% a les emissions totals de la indústria i que les modernes instal·lacions actuals en les que es co-incineren residus són capaces de complir amb el límit de $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$, sempre que estiguin ben gestionades (Karstensen, 2008). És amb la finalitat que així sigui que el 6è Comitè Negociador Intergovernamental (INC 6), en el marc del Conveni d'Estocolm sobre COPs, encarregà a un grup d'experts desenvolupar les guies per a les millors tècniques disponibles (BAT) i les millors pràctiques mediambientals (BEP) per a la prevenció i la reducció de les emissions de COPs (Comissió Europea, 2006). Cal remarcar però, que aquestes guies BAT/BEP s'apliquen des de fa anys en nombrosos països industrialitzats (Richter i col., 2003) i es troben en els textos de tractats internacionals com el Protocol de les Nacions Unides sobre COPs, la Convenció OSPAR per a la protecció del medi ambient marí o a la Directiva de la Unió Europea per al Control i la Prevenció Integrals de la Pol·lució (Directiva IPPC).

La correcta preparació dels residus i la selecció del lloc idoni per a la seva introducció al forn o al pre-calcinador és fonamental (Aranda i col., 2013). Les guies BAT/BEP recullen recomanacions en aquest sentit segons els tipus de residus emprats, per tal d'aconseguir uns valors òptims en quant a temperatures, oxigen, temps de retenció i condicions de barreja (Fig 3.7).

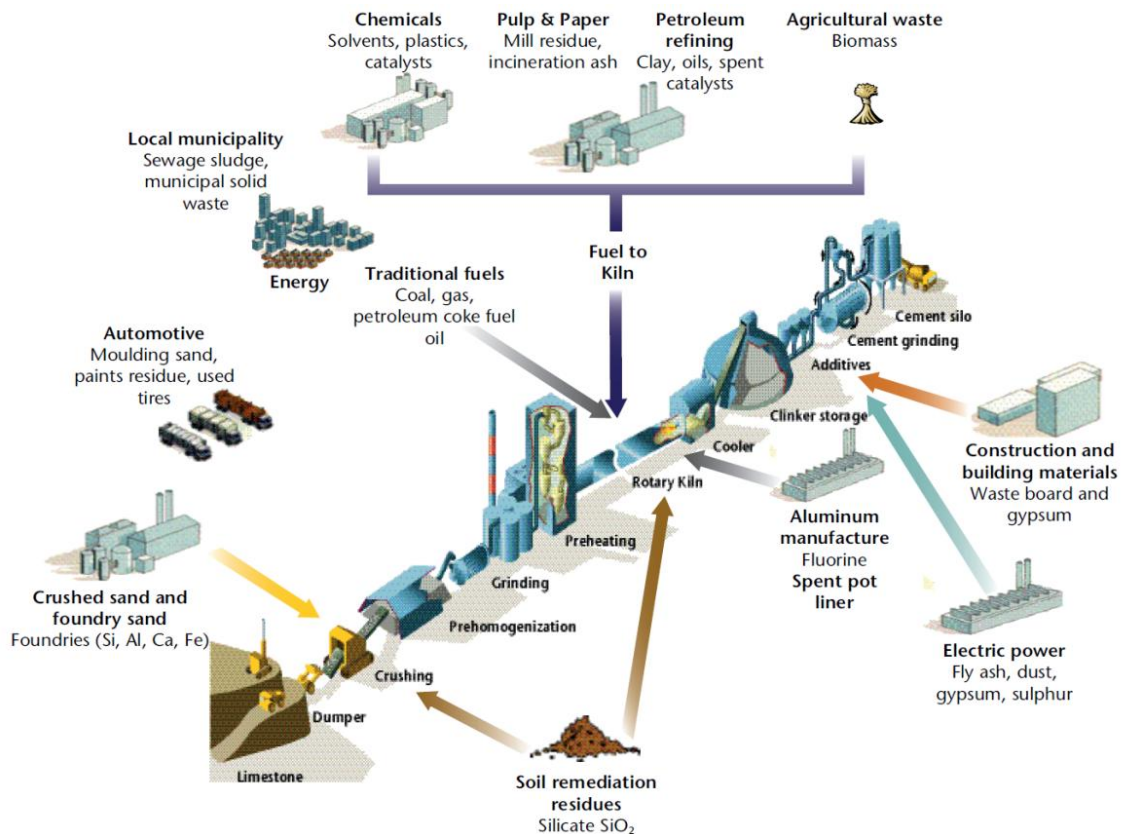


Figura 3.7. Exemples de introducció en el procés de fabricació de ciment de materials i combustibles alternatius (CSI, 2014).

Cal tornar a fer esment però, que la majoria dels estudis citats en aquest apartat han estat basats en factors d'emissió, o en el millor dels casos, en mesures puntuals de 6 a 8 hores, i per tant, l'ús dels captadors en continu en aquest camp permet evolucionar cap a una més correcta determinació dels nivells totals de CTD emesos a cada planta. Obre la porta també a una revisió dels factors d'emissió corresponents al sector. Finalment, amb l'ús generalitzat del control en continu de les emissions de CTD, el sector té la oportunitat de comprovar que la co-incineració de residus no comporta cap augment dels nivells emesos de CTD.

En aquest sentit, els treballs científics que s'exposen a continuació presenten les primeres experiències amb captadors en continu en plantes cimenteres a l'Estat Espanyol en ambdós casos, amb ús de combustibles alternatius.

3.3.1. Article científic: “Long-term sampling of dioxin-like substances from a clinker kiln stack using alternative fuels”

J. Rivera-Austrui, K. Martínez, L Marco-Almagro, M. Abalos, E. Abad.

Science of the Total Environment 485-486 (2014) 528-533



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Long-term sampling of dioxin-like substances from a clinker kiln stack using alternative fuels



J. Rivera-Austrui^a, K. Martinez^a, L. Marco-Almagro^b, M. Abalos^a, E. Abad^{a,*}¹

^a Laboratory of Dioxins, Environmental Chemistry Department, IDAEA-CSIC, J. Girona 18-26, Barcelona 08034, Spain

^b Department of Statistics and Operational Research, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Avda. Diagonal 647, Barcelona 08028, Spain

HIGHLIGHTS

- Results of PCDD/F and dl-PCB emissions in two clinker kilns were published.
- Long-term sampling approach enhanced possibilities for emissions behavior study.
- Emission factor was proposed for the studied clinker kiln.
- A regression model was proposed for dl-PCB emissions.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 December 2013

Received in revised form 6 March 2014

Accepted 6 March 2014

Available online 16 April 2014

Editor: Adrian Covaci

Keywords:

Cement kiln

PCDD/F

PCB

Long-term sampling

Congener profile

ABSTRACT

The aim of this work is to characterize atmospheric emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs)/ polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) from a cement production plant where the existing clinker production line was completely replaced by a new state-of-the-art installation. The project started in April 2008 with the installation of a long-term sampling system in the stack of the clinker kiln that used petroleum coke as fuel; PCDD/PCDF and dl-PCB emissions were then evaluated for a two year period. To carry out the second part of the study, in 2010 the sampling system was moved to the new installation in which, apart from conventional fuel, recovered derived fuel (RDF) and WWTP sludge were used as alternative fuels. For both the old and new clinker kilns, PCDD/PCDF emission values were well below the limit established by the European Waste Incineration Directive 2000/76/CE (EWID) of 100 pg I-TEQ/Nm³; values ranged from 0.43 to 2.02 and from 0.07 to 3.31 pg I-TEQ/Nm³, respectively. dl-PCBs accounted for approximately 25% of the WHO-TEQ toxicity. These results prove that the installation is capable of reducing PCDD/PCDF and dl-PCB emissions when alternative fuels are integrated into the process.

In the case of PCDDs/PCDFs, the major contributions to total TEQ were usually from 2,3,7,8-TCDD (owing to its relative abundance) and 2,3,4,7,8-PeCDF (due to its high I-TEF of 0.5); while for dl-PCBs, the major contribution was from PCB-126. The slight shift in the congener profile between the old and new installations was characterized and a regression model was proposed for dl-PCB emissions depending on the RDF flow rate in the clinker.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Industrial activities involving combustion processes release minor amounts of unwanted by-products into the atmosphere as a result of incomplete combustion or other chemical reactions. Among these pollutants, persistent organic pollutants (POPs) are of major concern not only due to their persistence in the environment, but also due to their capacity to bioaccumulate and biomagnify in biota combined with their toxic effects on human health (WHO, 2005). The Stockholm Convention on POPs requires the signatories to eliminate or reduce the release of 21

substances, consisting not only of pesticides and industrial chemicals but also of by-products such as hexachlorobenzene and the highly toxic polychlorinated dibenzo(p)dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs). Four main categories of sources are listed in the Annex of the Stockholm Convention as having the potential for comparatively high formation and release of these chemicals to the environment (UNEP, 2002). The list includes waste incineration plants, and co-incinerators of municipal, hazardous or medical waste, or of sewage sludge.

Clinker burning processes present many characteristics that optimize elimination of organic pollutants: very high temperatures and long residence times; high levels of turbulence and strong thermal currents; the fixation of trace pollutants in the clinker structure; and neutralization of acidic gases by active lime in the kiln load. This makes it possible to use

* Corresponding author.

E-mail address: esteban.abad@idaea.csic.es (E. Abad).

¹ Tel.: +34 93 400 6100; fax: +34 93 204 5904.

a wide variety of fuels, in particular different types of waste-derived fuels with calorific and material value; in case of fuels considered as biomass, this attenuates the environmental impact by reducing the use of non-renewable fossil fuels and the emission of greenhouse gases. Typical wastes used in clinker furnaces are paper, textiles, plastics, tires, animal meal and fat, recovered derived fuel (RDF) and municipal sewage sludge. The use of such derived fuels as an alternative to fossil fuels has become common in a number of countries and the overall substitution of conventional fuels by waste-derived fuels rose from 3% in 1990, to 17% in 2007 (European Commission, 2010). Particularly high increases have occurred in the use of RDF, animal meal and also sewage sludge, the management of which has been tightened over the last decade or so due to the strengthening of landfill and land use regulations.

Since the use of alternative fuels in clinker kilns may produce an impact on the composition of the emissions from the process, co-incineration has become a topic of major concern. Thus, several studies have assessed the environmental impact of alternative fuels in cement plants. In 2004, data from cement kilns in EU-27 countries showed that they mostly comply, independently of the thermal substitution rate, with the limit of 100 pg I-TEQ/Nm³ set for incineration and co-incineration plants in the Directive 2000/76/EC (EWID, 2000). In Spain, measurements from 2000 to 2003 at 41 kilns using different waste fuels showed emission values in the range of 0.2 to 54 pg I-TEQ/Nm³; comparable to the range for plants using only conventional fuel: 0.4–49 pg I-TEQ/Nm³ (Fabrellas et al., 2004). Of 39 German rotary kilns reported in 2004, 26 had emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs) in the clean gas below the limit of detection (LOD) of 5.1 pg I-TEQ/Nm³ (European Commission, 2010). Several tests were conducted in two kilns at a Portland cement manufacturing plant with little effect on stack emissions reported when burning different supplementary waste fuels (Zemba et al., 2011). Conesa et al. (2011) reported values from a clinker kiln fired with RDF from municipal solid waste to be much lower (5 pg I-TEQ/Nm³) than the limit set by EWID (100 pg I-TEQ/Nm³), and no correlation was found between RDF rate and dioxin emission rate. Other studies of the effect of increasing the total thermal substitution rates with different alternative fuels or raw materials on the emissions of dioxin and furan reported no direct effect on emission levels when using tires and sewage sludge (Conesa et al., 2008) or meat meal and tires (Abad et al., 2004).

Nevertheless, all those studies were based on PCDD/F stack emission data obtained from analysis based on short-term manual sampling measurements, with sampling times ranging from 6 to 8 h, and therefore represent total stack process emissions only to a limited extent. Furthermore, it is known that PCDD/F emissions might vary significantly over time, with considerably higher values under unstable conditions such as plant start-up or shut-down (Wang et al., 2007; Tejima et al., 2007; Lothgren and Van Bavel, 2005). However, online determination on the stack for PCDD/Fs and dl-PCBs is not feasible with current technology. So, long-term continuous sampling on the stack and further analytical determination in the laboratory can fill the gap between short-term sampling and online monitoring. Such systems have been used for over ten years to gain a better understanding of air emissions, mainly in the field of municipal waste incinerators. In fact, those plants have been obliged by law to perform long-term sampling of their emissions since 2000 in Belgium (Reinmann et al., 2011) and since 2011 in France (Ministère de l'Écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer, 2010).

Continuous sampling has many advantages over manual short-term sampling measurements. The most important is that the data obtained from continuous sampling of flue gas covering total operation periods, instead of 6 to 8 h, is more representative. Furthermore, as larger samples are involved in the analysis, lower LODs are achieved, thereby enhancing the capacity to characterize profile information. Dioxin profile determination of source emissions is valuable for further studies of the environmental impact on the surrounding area (Martínez et al., 2010).

In this paper, we report the long-term monitoring of PCDD/F and dl-PCB emissions in two different clinker kiln stacks at the same plant. The first year of the study focused on the characterization of the emissions from a kiln using conventional fuels. For the second part of the project, the continuous sampling system was installed in a new clinker kiln specially designed to make it possible to partially substitute conventional fuel with waste (RDF and sewage sludge).

2. Materials and methods

2.1. Case study

The monitoring of PCDD/F and dl-PCB emissions started in April 2008. After the installation of a long-term sampling device in the stack of one of the three clinker production lines (L1), emission samples were collected and sent to the laboratory for further analysis.

The 100 m rotary kiln was equipped with a 57-meter-high 4-stage cyclone pre-heater and fed with conventional fuels (carbon and petroleum coke) to produce 2600 Tm clinker/day. Flue gas treatment consisted of two electrostatic precipitators and wet scrubbers for the treatment of 280,000 Nm³/h of flue gas that exits the stack at up to 140 °C and at a height of 63 m.

While the first part of the project was underway in L1, a completely new state-of-the-art clinker production line (L2) was built in order to replace the production of all three conventional lines. L2 was specifically designed to use alternative fuels and started operating at the end of 2011. In order to continue with the characterization of PCDD/F and dl-PCB emissions, the long-term sampling system was re-installed in the new stack.

L2 consists of a 50 m rotary clinker kiln fed with pet-coke and waste municipal sewage sludge, equipped with a 125-meter-high 5-stage cyclone pre-heater and a precalciner fed with pet-coke and RDF to produce 4100 Tm clinker/day. Flue gas treatment consists of filter bags for the treatment of 473,000 Nm³/h of flue gas that exits the stack at up to 120 °C and at a height of 150 m.

2.2. Sampling campaigns

Ten sampling episodes (S1 to S10) were carried out from April 2008 to January 2010 in the first clinker kiln (L1) where only conventional fuels were used. Afterwards, eight sampling episodes (S11 to S18) were carried out in L2 with different amounts of fuels (Table 1) fed to the precalciner (pet-coke and RDF) and to the furnace in the high-temperature combustion zone (pet-coke and sludge).

Sampling campaigns were generally based on 30-day sampling periods, nevertheless different sampling times were assessed (Table 1). An automatic long-term sampling device DioxinMonitoringSystem® (MonitoringSystems, Bad Vöslau, Austria) was used according to the dilution method described in EN-1948 part 1. The system has been described previously (Steiner, 2003) and allows (in contrast to 6-to-8-hour manual spot-sampling methods) the continuous isokinetic sampling of flue gas for periods of up to several weeks. At the end of each sampling period, the cartridge containing the adsorbent media (a corrugated particle filter, polyurethane foam and a 20 g layer of XAD-2) was sent to the laboratory for further analysis together with the sampling data including average filter temperature, relative flue gas humidity, oxygen content and sampling volumes. The total content of pollutants in the sample along with sampling volume information resulted in the mean emission values of PCDD/Fs and dl-PCBs for each run. In order not to sample when the plant was off, the sampling system was configured to automatically stop if the flue gas was below 70 °C for 4 min. The system commenced sampling again once this value had been above 70 °C for 15 min.

The whole sampling process was controlled by the addition before sampling to the adsorbent media (over the XAD-2 between the filter and PUFs) of a mixture of the standard solutions EN-1948SS and P48-SS (Wellington Laboratories, Canada) containing: 400 pg of both ¹³C-1,2,3,7,8-PeCDF and ¹³C-1,2,3,7,8,9-HxCDF, and 800 pg of

Table 1
PCDD/F and dl-PCB concentrations (pg/Nm³) in 18 sampling periods (S1 to S10 from L1, and S11 to S18 from L2).

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S1 to S10			S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S11 to S18			
											Mean	Median	SD (%)									Mean	Median	SD (%)	
Sampling Period																									
Sampling time (d)	6.8	0.8	20.6	36.3	28.4	16.4	11.5	3.5	40.9	34.5				18.7	4.3	11.6	34.9	32.9	22.3	18.5	36.1				
Oxygen (Vol.%)	11.1	11.0	11.4	12.7	12.8	12.9	12.7	12.0	11.4	11.9				11.0	12.4	12.4	12.7	12.8	12.9	12.6	12.6	11.6			
Vol (Nm ³ , 10% O ₂)	122	17	384	573	423	229	177	57	723	571				378	94	237	668	1132	459	407	633				
Fuels (t/h)																									
1. Carbon														14.1	13.8	11.8	11.2	11.3	11.0	9.9	10.6				
2. Sludge														0.0	2.5	2.7	2.7	1.7	1.9	2.4	1.4				
3. RDF														0.0	0.0	2.9	2.9	3.9	5.0	7.6	6.7				
PCDD/Fs (pg/Nm ³)																									
2,3,7,8-TCDF	7.31	3.55	1.75	1.96	1.91	7.47	1.52	3.32	2.55	3.08	3.44	2.82	64	0.07	0.21	0.40	4.96	0.39	3.33	14.69	10.23	4.29	1.86	128	
1,2,3,7,8-PeCDF	0.80	0.79	0.24	0.24	0.26	0.84	0.19	0.40	0.35	0.45	0.46	0.37	56	0.08	0.02	0.07	2.09	0.03	0.30	0.84	1.79	0.65	0.19	129	
2,3,4,7,8-PeCDF	0.85	1.37	0.26	0.39	0.22	0.82	0.28	0.41	0.40	0.57	0.56	0.41	65	0.07	0.05	0.08	2.34	0.04	0.31	0.79	3.02	0.84	0.20	141	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.16	1.37	0.05	0.07	0.08	0.14	0.08	0.16	0.06	0.11	0.23	0.09	177	0.07	0.02	0.03	0.72	0.01	0.04	0.06	1.10	0.26	0.05	163	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.12	1.15	0.04	0.06	0.06	0.14	0.08	0.15	0.06	0.08	0.19	0.08	174	0.09	0.02	0.03	0.71	0.01	0.03	0.05	1.11	0.26	0.04	164	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.14	1.91	0.04	0.06	0.06	0.15	0.08	0.17	0.04	0.05	0.27	0.07	215	0.10	0.02	0.03	0.48	0.01	0.02	0.03	1.23	0.24	0.03	180	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.10	0.75	0.04	0.03	0.06	0.07	0.06	0.21	0.03	0.01	0.13	0.06	166	0.02	0.01	0.01	0.04	0.003	0.01	0.01	0.05	0.02	0.01	83	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.15	5.47	0.06	0.09	0.10	0.49	0.10	0.39	0.04	0.07	0.72	0.13	233	0.23	0.04	0.07	0.43	0.01	0.03	0.03	0.01	0.26	0.06	161	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.04	1.14	0.02	0.01	0.03	0.12	0.06	0.21	0.02	0.01	0.17	0.03	211	0.03	0.01	0.03	0.04	0.01	0.01	0.01	0.19	0.04	0.02	150	
OCDF	0.09	10.38	0.04	0.05	0.03	1.04	0.41	0.53	0.02	0.03	1.26	0.07	255	0.18	0.10	0.13	0.04	0.03	0.07	0.07	0.23	0.11	0.08	66	
2,3,7,8-TCDD	0.14	0.12	0.06	0.28	0.05	0.13	0.08	0.32	0.06	0.08	0.13	0.10	72	0.05	0.01	0.02	0.62	0.01	0.05	0.11	0.13	0.12	0.05	167	
1,2,3,7,8-PeCDD	0.23	0.22	0.05	0.06	0.05	0.09	0.07	0.24	0.04	0.08	0.11	0.07	71	0.09	0.01	0.01	0.57	0.005	0.01	0.02	0.26	0.12	0.02	164	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.13	0.26	0.02	0.04	0.04	0.05	0.08	0.22	0.03	0.03	0.09	0.05	96	0.11	0.01	0.02	0.12	0.004	0.01	0.01	0.14	0.05	0.01	113	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.21	0.37	0.04	0.06	0.06	0.07	0.08	0.21	0.03	0.05	0.12	0.07	92	0.11	0.02	0.02	0.14	0.01	0.01	0.01	0.02	0.29	0.08	126	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.16	0.30	0.04	0.05	0.05	0.08	0.09	0.21	0.03	0.05	0.10	0.06	86	0.11	0.01	0.02	0.09	0.00	0.01	0.01	0.02	0.15	0.05	110	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.39	2.14	0.16	0.22	0.11	0.67	0.47	0.41	0.09	0.24	0.49	0.31	124	0.09	0.08	0.11	0.24	0.03	0.07	0.11	1.02	0.22	0.10	150	
OCDD	0.47	4.14	0.44	0.41	0.22	2.19	1.42	0.79	0.17	0.59	1.08	0.53	114	0.34	0.20	0.21	0.27	0.04	0.09	0.19	1.13	0.31	0.20	111	
Total I-TEQ (pg/Nm ³)	1.56	2.02	0.43	0.75	0.43	1.46	0.48	1.14	0.58	0.77	0.96	0.76	58	0.20	0.07	0.12	2.91	0.07	0.57	2.04	3.31	1.16	0.39	118	
DL-PCBs (pg/Nm ³)																									
PCB-81	16.9	8.9	2.7	1.9	2.8	6.2	1.9	8.1	1.6	1.8	5.28	2.72	93	0.2	0.6	1.3	2.2	1.1	14.2	29.5	21.9	8.9	1.8	130	
PCB-77	86.1	49.2	14.2	10.5	23.6	34.6	15.5	48.6	8.2	11.6	30.2	19.56	82	2.1	4.5	5.6	9.8	4.2	50.2	107.0	77.0	32.6	7.7	125	
PCB-126	5.5	3.3	1.9	1.5	1.7	5.5	2.2	2.5	1.8	2.1	2.8	2.16	54	0.3	0.4	0.2	1.4	0.2	3.0	6.9	8.3	2.6	0.9	125	
PCB-169	0.3	0.7	0.1	0.6	0.4	1.3	1.1	0.4	0.0	0.3	0.9	0.51	136	0.1	0.2	0.1	0.3	0.0	0.3	0.5	1.5	0.4	0.2	125	
PCB-123	200	138	32	16	35	52	22	60	7	12	57.5	33.45	109	14	5	3	10	3	45	75	56	26.4	11.9	106	
PCB-118	1458	986	204	110	300	383	160	412	52	85	415	252	110	104	41	19	71	22	253	236	206	119	87.5	82	
PCB-114	18.4	9.7	2.3	1.2	2.8	4.6	1.8	4.7	0.8	1.1	4.7	2.54	116	1.0	0.5	0.4	0.9	0.2	2.7	4.0	4.0	1.7	0.9	94	
PCB-105	343	209	60	32	64	122	54	95	19	34	103.4	62.24	98	21	11	5	15	5	59	65	55	29.5	17.9	87	
PCB-167	65	55	19	10	18	36	16	22	7	14	26.3	18.84	75	4	2	1	3	1	12	16	15	6.8	3.3	96	
PCB-156	71	51	23	13	23	42	19	24	9	18	29.4	22.84	66	4	3	1	3	1	11	13	13	6.2	3.7	85	
PCB-157	16.4	11.6	4.8	3.2	4.5	9.5	3.4	4.2	1.9	3.4	6.3	4.35	74	1.0	0.6	0.2	0.8	0.2	3.0	3.9	5.6	1.9	0.9	104	
PCB-189	6.4	5.9	2.6	2.7	3.3	5.4	2.2	3.4	2.0	3.3	3.7	3.31	43	0.3	0.3	0.2	0.5	0.1	1.3	1.6	3.9	1.0	0.4	125	
Total WHO-TEQ (pg/Nm)	0.82	0.52	0.24	0.18	0.27	0.65	0.27	0.35	0.19	0.24	0.37	0.27	58	0.05	0.05	0.03	0.16	0.02	0.36	0.76	0.90	0.29	0.1	121	
PCDD/F + PCB	2.38	2.54	0.66	0.93	0.70	2.11	0.76	1.50	0.77	1.01	1.34	0.97	55	0.25	0.13	0.15	3.06	0.10	0.93	2.80	4.21	1.45	0.6	113	

Underlined are values below limit of quantification.

^{13}C -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF for PCDD/Fs; and 1000 pg of each of ^{13}C -PCB-60, ^{13}C -PCB-127 and ^{13}C -PCB-159 for dl-PCBs.

2.3. Analytical procedure

The analytical procedure used for sample analysis has been described in a former publication (Rivera-Austrui et al., 2012). Aliquots from 5% to 50% are to be used depending on the amount of target analytes or interfering compounds expected in the sample. In this particular case, the low concentrations found in previous emission samples from the plant studied made it appropriate, even for very long sampling periods, to use 50% aliquots in order to detect as many congeners as possible. Consequently, the sampling and extraction spike amounts were similar to those recommended in the EN1948 standard for short-term samples, consisting of a mixture of labeled compounds (EN-1948-ES and P48-W-ES, Wellington Laboratories, Canada) with 400 pg of tetra- to hexa-chlorinated ^{13}C -PCDD/Fs and 800 pg of hepta- to octa-chlorinated ones; and 1000 pg of dl-PCBs. Samples were spiked with labeled compounds, submitted to acid digestion with 3 M HCl and then Soxhlet extracted with toluene (Merck, Darmstadt, Germany) for 24 h. Clean-up and fractionation of the aliquot consisted of a prior manual step (acidic/basic silica column) followed by an automated clean-up step on a Power Prep™ system (FMS, Inc., MA, USA). Samples were analyzed in an Agilent gas chromatograph fitted with a DB-5ms or DB-XLB fused-silica column (J&W Scientific, CA, USA) for PCDD/Fs and dl-PCBs respectively, coupled to an Autospec Premier high-resolution mass spectrometer (Waters, Manchester, UK). Analytes were identified and measured by the isotope dilution method.

2.4. Quality control criteria

Quality criteria were based on the application of quality control (QC) and quality assurance (QA) measures including regular analysis of procedural blanks, analysis of certified reference materials or participation in intercalibration exercises in accordance with the current quality policy of the Laboratory of Dioxins (Martinez et al., 2009). Additional QC/QA tests were performed in the laboratory and published to extend the scope of EN1948 to long-term samples (Rivera-Austrui et al., 2012).

2.5. Statistical analysis

Data collected in L1 and L2 were analyzed using appropriate multivariate statistical tools. In particular, principal component analysis (PCA) and linear regression were used. Calculations and graphical outputs were generated with Minitab Statistical Software (2010). For statistical evaluation of the data, concentrations under the LOD were assumed to be the LOD (upper-bound).

In this study, PCA was used to study the emissions of PCDD/Fs and dl-PCBs in each sampling period. All the data were standardized before analysis. The aim was to detect, based on the score plots, differences on the emission profiles when alternative fuels are used.

In this study, a multiple linear regression was fitted for two responses: emissions of PCDD/Fs and dl-PCB, using flow rates of different fuels as regressors. The purpose was to explain how the amount of each fuel affects the emissions of PCDD/Fs and dl-PCBs. Coefficients were estimated using the common least squares method. The significance of each coefficient was assessed by looking at their p-values. Graphical analysis of residuals was used to guarantee all the theoretical assumptions in the model (linearity of the relationship between dependent and independent variables, independence of residuals, homoscedasticity—constant variance—and normality of residuals).

The best possible model was selected using a stepwise procedure (Draper and Smith, 1998): regressors were progressively introduced and removed from the model depending on their p-values, until no more variables were included or excluded in the model. The graphical analysis of residuals versus fitted values has been valuable to improve

the model, adding transformations of the original variables, such as the square (Weisberg, 2005). The coefficient of determination (R^2) was selected as the goodness of fit indicator; it shows the proportion of variability in the response that may be attributed to some linear combination of the regressors.

3. Results and discussion

Information about sampling time (d), on-stack oxygen concentration (%) and sampled flue gas volume (Nm^3) at standard temperature (273 K) and pressure (101.3 kPa) and 10% oxygen (dry gas basis), as well as kiln menu information from L2 (t/h) is displayed in Table 1. In addition, data is given for each congener in pg/Nm^3 . In all cases, analytical and sampling recoveries fulfilled the minimum requirements set in the EN1948 standard. L1 (S1 to S10) and L2 (S11 to S18) presented PCDD/F emission concentrations in the same range with values from 0.43 to 2.02 and from 0.07 to 3.31 $\text{pg I-TEQ}/\text{Nm}^3$ respectively. L1 presented an average of 0.96 and L2 an average of 1.16 $\text{pg I-TEQ}/\text{Nm}^3$. Thus, the t-test comparing the lines shows no statistically significant average difference (p-value = 0.68). dl-PCBs presented values ranging from 0.18 to 0.82 $\text{pg WHO-TEQ}/\text{Nm}^3$ in L1, and from 0.02 to 0.90 $\text{pg WHO-TEQ}/\text{Nm}^3$ in L2, with average values of 0.37 and 0.29 respectively. Again, there was no statistically significant difference between the lines (p-value = 0.56). However, when comparing specific dl-PCB emissions, some are lower in L2 than in L1 (PCB-105, PCB-167, PCB-156, PCB-157, PCB-189; p-values always below 0.05).

Although sampling times were not uniform there were no differences in the congener profile, or analytical and sampling recoveries. Nevertheless, shorter sampling times could result in non-detected congeners just as it occurs in sample S8 hexafurans. In this sense, sampling device used in this study proved to be robust enough regardless of sampling time. This fact could be of special interest to assess the influence of a specific fuel on dioxin like compound emissions.

These results, expressed in $\text{pg I-TEQ}/\text{Nm}^3$ are well below the EU directive emission limit of 100 pg/Nm^3 : of the order of one hundred times lower for both PCDD/Fs and dl-PCBs. dl-PCBs accounted for up to 25% of the total I-TEQ; slightly higher than reported for other plants (15%) (Abad et al., 2004).

New data based on long-term sampling was used to re-calculate the emission factors for the cement plant. When considering the average emission value for L1 and L2, with respective to amount of flue gas per ton of clinker, the same result of 0.0025 $\mu\text{g TEQ}/\text{ton}$ of clinker is obtained. The value is lower than the mean emission factor of 0.0145 $\mu\text{g TEQ}/\text{ton}$ of clinker obtained during the first part of a Spanish inventory of 20 cement plants (Fabrellas et al., 2002) or the emission factor of 0.15 $\mu\text{g TEQ}/\text{ton}$ cement used for the European PCDD/PCDF inventory (Quass et al., 2004). The emission factor obtained in this study represents one twentieth of the value proposed in the UNEP manual for screening quantification of plant emissions by sectors (UNEP, 2005) which assumes an emission factor of 0.05 $\mu\text{g TEQ}/\text{ton}$ of clinker produced in plants with 'state-of-the-art' technology and modern APCS technology. Other studies also conclude that emission factors based on data in earlier literature overestimate PCDD/F emissions when compared to data based on real measurements (Karstensen, 2008). In addition, as long-term sampling involves larger amounts of sample, lower LODs can be attained, and overestimation by non-detected congeners is minimized. This also allows better profile determination and consequently enhances emission characterization possibilities.

3.1. Congener profile characterization

Valuable information is obtained from fingerprint analysis. Firstly, it provides information about the reaction mechanisms involved in the formation of pollutants and the efficiency of air pollution control devices. Secondly, a robust profile determination of emission sources is essential to apportion their contribution to total ambient air PCDD/F

and dl-PCB levels Martínez et al. (2010)). In addition, the use of long-term sampling periods and the large sample volume analyzed leads to a major capacity for robust profile determination; very few congener values are below the LOD. The use of larger samples is particularly important for the compounds analyzed, for which short-term samples usually lead to most compounds being below the LOD.

At first glance, samples from both lines showed similar profiles, with clear predominance of 2,3,7,8-TCDF and OCDD, as previously reported for other clinker kilns (Ames et al., 2012; Abad et al., 2004), independently of the use of alternative fuel. Regarding dl-PCBs, the predominant congeners were PCB-118, PCB-105, PCB-123 and PCB-77. PCA (Fig. 1) was performed using the 17 PCDD/Fs and 12 dl-PCB congeners as variables separately. For PCDD/Fs, the first two principal components capture 69% of the original variability. The score plot showed no grouped samples for either line regardless of the alternative fuels use. These findings are consistent with other reported studies where no fingerprint differences were observed with the use of alternative fuels (Zemba et al., 2011; Ames et al., 2012).

For dl-PCBs, the first two principal components capture 78% of the variability of the original variables. In contrast to PCDD/Fs, the dl-PCB score plot showed that S1 to S12 (grouped on the right) behaved differently from S13 to S18 (grouped on the left). Two basic factors can explain a difference in the emissions of L1 and L2: the inherent PCB profile of each system (kiln, pre-heater or precalciner, abatement system) or the use of different raw materials and fuels in the feed. The fact that samples S11 and S12, which belong to L2 when no alternative fuels were used, appear in the same group as samples S1 to S10 from L1, suggests that the different behavior observed is independent of the line configuration and can be attributed to the use of different feed. In addition, the loading plot shows a variable grouping related to congener molecular weights: lighter PCBs (81, 77, 114, 123) increase in samples

S13 to S18; whereas heavier PCBs (105, 156, 157, 167, 189) have higher predominance in samples S1 to S12. PCB-118 and PCB-126 show no difference between the groups of samples.

3.2. Regression model

Data from L2 contain not only PCDD/F and dl-PCB emissions, but also the “combustion menu” used during the sampling period. Specifically, data (in t/h) is available for the different fuels used: pet-coke, sludge and RDF. Eight observations exist; one for each of the sampling periods carried out on line 2. In order to find out the amount of PCDD/F and dl-PCB emissions explained by the combustion of each of the fuels, we attempted to fit two regression models: one using PCDD/Fs as the response, the other using dl-PCBs as the response. In each case, pet-coke, sludge and RDF flow rates were used as possible regressors.

In case of PCDD/Fs, it was not possible to explain the emissions based on the flow rates of pet-coke, sludge and RDF. None of these three independent variables affects the response, as the coefficients are non-significant (*p*-values much higher than 10%).

For dl-PCB emissions, an initial exploratory analysis already showed a positive relationship between the amount of RDF and dl-PCB emissions. Graphical analysis of the residuals from the model with RDF as a regressor indicates that RDF should enter the model in its quadratic form. The best regression model that explains dl-PCB emissions has the flow rate of RDF squared, as shown in Fig. 2. The model has a coefficient of determination (R^2) of 86%. This figure represents the amount of variability in the response (dl-PCB emission) that is explained by the regressor (flow rate of RDF).

Two considerations should be borne in mind regarding this regression model at this point. Firstly, the model is valid only locally, in the range of the X-variable (RDF flow rate) used. Extrapolating this result

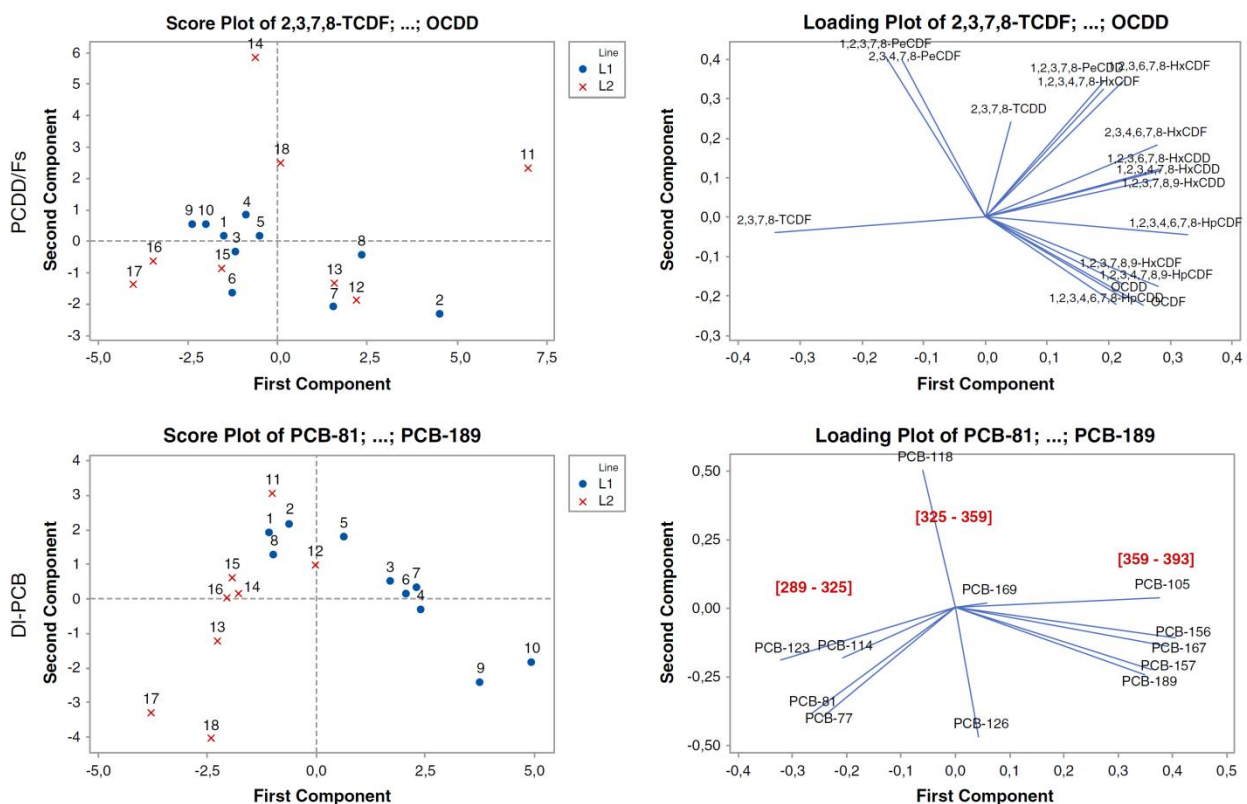


Fig. 1. Score plots and loading plot of first two principal components for PCDD/Fs and dl-PCBs. Samples 1–10 and 11–18 correspond respectively to test runs in L1 (conventional fuels) and in L2 (conventional and alternative fuels).

3.3.2 Article científic: “Emissions of PCDD/Fs, PBDD/Fs, dioxin like-PCBs and PAHs from a cement plant using a long-term monitoring system”

Juan A. Conesa, Nuria Ortuño, Esteban Abad, Joan Rivera-Austrui.

Science of the Total Environment (acceptat, juliol 2016)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.009>

ARTICLE IN PRESS

STOTEN-20391; No of Pages 9

Science of the Total Environment xxx (2016) xxx–xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

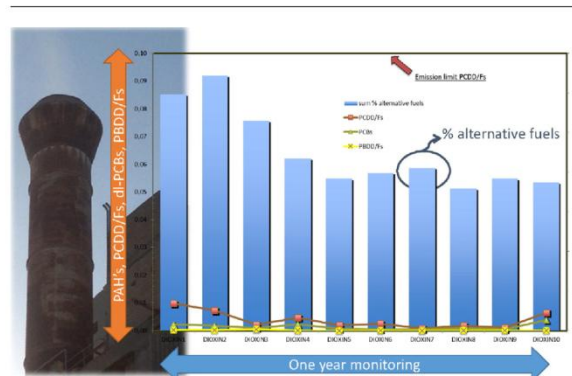
Emissions of PCDD/Fs, PBDD/Fs, dioxin like-PCBs and PAHs from a cement plant using a long-term monitoring system

Juan A. Conesa^{a,*}, Nuria Ortuño^a, Esteban Abad^b, Joan Rivera-Austrui^b^a Chemical Engineering Department, University of Alicante, P.O. Box 99, 03080 Alicante, Spain^b Laboratory of Dioxins, Environmental Chemistry Department, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, Barcelona 08034, Spain

HIGHLIGHTS

- Chlorinated and brominated persistent pollutants have been analyzed in a clinker kiln stack.
- PAHs emission was also determined.
- Alternative fuels (ASR, SRF, sewage sludge, tires, MBM) are used, with an average energy substitution of 40%.
- The emission levels throughout the year are much lower than the legal limit in all cases.
- New emission factors for halogenated pollutants are calculated.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 April 2016
 Received in revised form 1 July 2016
 Accepted 1 July 2016
 Available online xxx

Editor: Adrian Covaci

Keywords:

Waste
 Co-combustion
 Stack sampling
 Brominated pollutants
 Dioxin like-PCBs

ABSTRACT

The aim of the present work was to assess the emission of different persistent organic pollutants from a cement plant over a period of one year, under normal operational conditions. Thus, a long-term sampling device was installed in the clinker kiln stack of the cement plant. The factory uses petroleum coke as primary fuel, but also alternative fuels such as solid recovered fuel (SRF), automotive shredder residue (ASR), sewage sludge, waste tires, and meat and bone meal (MBM) wastes, with an energy substitution level of about 40%. Both PCDD/Fs (together with dl-PCBs) and PBDD/Fs were continuously sampled, with a total of ten samples collected in 2–4 week periods. Also, PAHs were sampled during one-week periods, in order to evaluate their emissions in three different samples. The emission levels throughout the year were much lower than the set legal limits in all substances, being <10 pg I-TEQ/Nm³ in the case of PCDD/Fs. The data obtained allowed calculation of updated emission factors for the cement sector, which were 8.5 ng I-TEQ/ton clinker for PCDD/Fs and 3.2 ng WHO-TEQ/ton clinker for PCBs. With respect to the congener distribution, 2,3,7,8-TCDF accounts for 60 to 68% of the total toxicity for PCDD/Fs, and in PBDD/F emissions, a clear predominance of octa-substituted species (both dioxin and furan) was found.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author.

E-mail address: ja.conesa@ua.es (J.A. Conesa).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.009>
 0048-9697/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article as: Conesa, J.A., et al., Emissions of PCDD/Fs, PBDD/Fs, dioxin like-PCBs and PAHs from a cement plant using a long-term monitoring system, Sci Total Environ (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.009>

1. Introduction

Waste management comprises a set of operations, such as the collection, transport, recovery and disposal of waste, including the supervision of such operations and the after-care of disposal sites (European Commission, 2008). These operations are carried out in order to give the most appropriate destination to the waste produced in a particular area according to their characteristics and marketing opportunities, cost treatment and legal regulations (Conesa et al., 2011).

In the cement industry, there is a need for using solid wastes as supplementary fuel or as raw material substitute, as it is known to achieve a complete and safe destruction of wastes, with a simultaneous benefit of getting energy (Conesa et al., 2008). A great variety of wastes are currently used as supplementary fuels in cement kilns (Rahman et al., 2015; Rodrigues and Joekes, 2011). Basic research is still needed because the wastes are actually burned, but the thermal decomposition of such wastes has not always been studied from a scientific point of view (Conesa et al., 2011). Under adequate conditions, concrete can be used for encapsulation of waste materials such as tires, plastics and glasses (Rodrigues and Joekes, 2011).

The reduction on the emission of POPs regulated by the Stockholm Convention concerns the control of 26 substances consisting of pesticides, industrial chemicals, and unintentional by-products, such as hexachlorobenzene (HCB), pentachlorobenzene, polychlorinated naphthalenes and the highly toxic polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) (UNEP, 2009). In the Convention, there is a mention to the sources "that have the potential for comparatively high formation and release of these chemicals to the environment"; the list includes waste incineration plants, cement kilns coprocessing hazardous wastes, pulp production, and some thermal processes in the metallurgical industry.

PCDD/Fs have been the target of several studies in the last decades and are well known as unintentionally generated POPs, which pose serious health and environmental risks on a global scale (Du et al., 2010; UNEP Chemicals, 2005). Their brominated homologues (PBDD/Fs) present the same structure but are halogenated with bromine atoms instead of chlorine atoms and therefore have similar properties and effects to PCDD/F (Birnbaum et al., 2003; Conesa and Ortuño, 2014; Olsman et al., 2007).

In comparison to PCDD/Fs, little is known about the occurrence and levels of emissions of the brominated species, maybe due to their analytical difficulties (Du et al., 2010; Hagberg, 2009). PBDD/Fs have been found in matrices such as air, sediments, marine products, and human adipose samples (Choi et al., 2003; Li et al., 2008; Malmvörn et al., 2005; Wang and Chang-Chien, 2007). Since the use of brominated flame retardants (BFRs) became extensive, especially for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and tetrabromobisphenol A (TBBPA), more brominated sources are available and there is an increased chance of PBDD/F formation in both natural environment and industrial processes (Du et al., 2010; Ortuño et al., 2014b). According to the United Nations Environment Programme, the unintentional formation and emission of brominated POPs/by-products (such as PBDD/Fs) from cement kilns were not studied or reported in 2010 (UNEP, 2010), and this is still true today since there are no studies available on this topic in literature.

Different studies have investigated the environmental impact of alternative fuels in the cement industry. In 2004, cement plants in EU 27 countries mostly complied with the emission limit of 100 pg I-TEQ/Nm³ set for incineration and co-incineration plants, independently of the thermal substitution rate (European Commission, 2000; Rivera-Austrui et al., 2014). In Spain, measurements from the period 2000–2003 at 41 kilns using different waste fuels showed that the emission values were similar for plants using only conventional fuel and other plants using alternative fuels (Fabrellas et al., 2004). In 2011, Conesa et al. found much lower values (5 pg I-TEQ/Nm³) than the limit set by the European regulations

when monitoring a clinker kiln fired with solid recovered fuel (SRF) from municipal solid waste, and no correlation was found between SRF feeding rate and dioxin emissions (Conesa et al., 2011). Other studies on the effect of increasing the alternative fuel feeding rate reported no direct influence on dioxin and furan emissions when using tires and sewage sludge (Conesa et al., 2008) or meat meal and tires (Abad et al., 2004). Meat and bone meal has been revealed to be the best alternative fuel option in places as Australia (Rahman et al., 2015). In addition, a comparative life cycle assessment has been carried out on the use of sewage sludge in clinker production (Valderrama et al., 2013), and a significant environmental improvement has been detected, compared to the non-substitution scenario. A global mass balance of dioxins in a cement plant indicated that there is a net destruction of such pollutants (Li et al., 2015). Wurst and Prey (2003) and Karstensen (2008) indicated that the material used as fuel in industrial furnaces was not responsible for the dioxin emissions. The conditions of the furnace (very high temperature, good mixing and excess oxygen) make the cement kiln factory an ideal place to get a very good combustion.

PCDD/F emissions might vary significantly over time, showing considerably higher values under unstable conditions such as plant start-up or shut-down (Löthgren and Van Bavel, 2005; Tejima et al., 2007; Wang et al., 2007). However, the aforementioned studies were almost all based on PCDD/F analysis from short-term manual sampling measurements in the clinker kiln stack. Online determination of PCDD/Fs and dl-PCBs in the stack would be desirable, but is not feasible with current technology (Rivera-Austrui et al., 2014).

A continuous monitoring system presents many advantages in comparison to short-term sampling. On the one hand the data is obtained in a continuous sampling of flue gas covering the total operation periods, being therefore more representative. On the other hand, larger sample volumes are involved in the analysis, allowing to lower LODs, enhancing the capacity to characterize profile information (Rivera-Austrui et al., 2014).

Other authors (Vicaretti et al., 2012) highlight the limitations of long-term sampling, as is the fact that emission levels detected in 15–30 days campaigns, when unsteady operating conditions can occur, as start-up and shut down, are not immediately comparable to the typical levels in a 6–8 h, when operating conditions are normally more stable. Moreover, there are often differences observed in the congener profiles between short- and long-term campaigns. Furthermore, as the main objective of the present work is to assess the emission levels in normal plant operation, this limitation is of minor importance.

The present study presents a report on the emissions of long-term monitoring of PCDD/Fs, dl-PCBs, PBDD/Fs and PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in a clinker kiln stack. The sampling was extended over one year of normal operational use of the cement plant, considering this time period would be sufficiently long to get a representative view of the emission levels of the plant. As far as we know, there is no study that considers long-term sampling and analysis of brominated dioxins and furans from a cement plant. In this way, the present study will allow: to characterize the pollutant emissions from a cement plant, providing new information especially with regard to PBDD/F emissions; to obtain a more comprehensive and representative emission profile, compared to a short-term sampling, using a long-term monitoring device for one whole year; to calculate more realistic and updated average emission factors for the cement industry; and to evaluate whether the use of alternative fuels has an influence on the emissions of persistent organic pollutants.

2. Materials and methods

2.1. Case study

The factory has a production capacity of 150 t/h of clinker and uses petroleum coke as primary fuel, but also alternative fuels like SRF

(solid recovered fuel), ASR (automotive shredder residue), sewage sludge, waste tires, and meat and bone meal wastes, with an energy substitution level of about 40%. The 71 m rotary kiln is equipped with an 8-stage cyclone pre-heater of 76 m high, and the flue gas treatment consists of a battery of baghouse filters working at a maximum temperature of 170 °C.

The work started with the installation of a long-term sampling device in the clinker kiln stack. The monitoring of PCDD/F, dl-PCB, PBDD/F and PAH emissions started in August 2013, and emission samples were regularly collected and sent to the laboratory for further analysis.

2.2. Sampling campaigns

The study consisted of a total of 13 samples: ten samples (named DIOXIN1 to DIOXIN10) collected in 2–4 week periods, for the determination of PCDD/Fs, dl-PCBs and PBDD/Fs; and three samples (named PAH1 to PAH3) collected during one-week periods, for the determination of PAHs. Table 1 shows the most important data of the different samplings done, together with the percentages of the different fuels fed to the clinker furnace (percentages are energy-based).

The automatic long-term sampling device is a DioxinMonitoringSystem® (MonitoringSystems, Austria) and works according to the dilution method described in EN-1948:1 (CEN, 2006). Some of the advantages of this particular method are dry sampling (avoids humidity condensation inside the filter or adsorber), complete sampling of the dust fraction with high efficiency, use of low sampling temperatures (prevents further reactions, losses or formation, to occur) and measuring with two probes at two different positions (avoids traversing). The system has been described in detail previously (Rivera-Austrui et al., 2014; Steiner, 2003) and allows the continuous isokinetic sampling for periods of up to several weeks, in contrast to 6–8 h manual sampling methods. The sampling system was set up to automatically stop when the flue gas was below 70 °C for 4 min, and restart once this value had been above 70 °C for 15 min, in order to avoid sampling during plant outages.

At the end of each sampling period, the cartridge containing the adsorbent media (a corrugated particle filter and two dry polyurethane foams separated by a layer of 20 g of Amberlite XAD-2 resin) was sent to the laboratory for further analysis together with the sampling data (average filter temperature, relative flue gas humidity, oxygen content and sampling volumes, among others). The whole sampling process was controlled by the addition of a mixture of the standard solutions over the XAD-2 resin. During PCDD/F, PBDD/F and dl-PCB sampling EN-1948SS, P48-SS (Wellington Laboratories, Canada), and EF-5410 (Cambridge Isotope Laboratories, USA) standards were used containing: 4000 pg of both ¹³C-1,2,3,7,8-PeCDF and ¹³C-1,2,3,7,8,9-HxCDF, and 8000 pg of ¹³C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF for PCDD/Fs; 10,000 pg of each of ¹³C-PCB-60, ¹³C-PCB-127 and ¹³C-PCB-159 for dl-PCBs; 4000 pg ¹³C-2,4,6,8-TBDF for PBDD/Fs. For PAH sampling, deuterated PAHs were used as sampling standards, specifically 150 µL of standard solution L429-SS (Dr. Ehrenstorfer-Schäfers, Germany) containing 20 µg of each fluorine-d₁₀ and p-terphenyl-d₁₀.

2.3. Analytical procedure

2.3.1. Dioxins and dioxin like compounds

The analytical procedure used for the analysis of these pollutants has been adapted from a previous work (Rivera-Austrui et al., 2012). Sampling media (segmented polyurethane foams, Amberlite and filter) were spiked with labeled compounds, submitted to acid digestion with 3 M HCl and then Soxhlet extracted with toluene (Merck, Germany) for 24 h. Acid treatment with 3 M HCl for 2 h is necessary in order to break the matrix and remove PCDD/Fs and dl-PCBs from the particulate matter. Prior to extraction, sampling adsorbent media were spiked with different standard solutions containing: 4000 pg of tetra- to hexa-labeled compounds and 8000 pg of hepta- to octa-

Table 1 Details on the different samplings done together with the rates of alternative fuels fed to the clinker furnace (percentages are energy-based).

	DIOXIN1	DIOXIN2	DIOXIN3	DIOXIN4	DIOXIN5	DIOXIN6	DIOXIN7	DIOXIN8	DIOXIN9	DIOXIN10	PAH1	PAH2	PAH3
Installation date	06/08/2013	18/09/2013	30/10/2013	15/01/2014	03/02/2014	21/02/2014	18/03/2014	09/04/2014	30/04/2014	20/06/2014	15/11/2013	11/03/2014	13/06/2014
Sampling time (days)	43	42	16	19	18	18	22	21	16	34	6	7	7
Filter temp (°C)	49	51	49	48	48	48	48	50	50	53	48	49	54
Sampled flue gas (m ³ .nc.wet)	549.6	876.1	375.8	584.7	508.8	546.0	638.3	524.7	503.0	578.8	130.0	208.9	178.6
(m ³ .nc.dry, 10% O ₂)	375.9	646.6	294.2	515.7	457.9	471.7	545.7	434.4	457.2	448.0	104.1	174.9	147.9
Clinker production (Tn)	70,289	97,003	46,703	60,702	50,954	49,123	60,503	56,577	44,238	88,924	16,110	24,114	18,890
Fuel mix (energy-based %)													
% Petroleum coke	40.4	35.7	47.1	56.5	61.7	60.3	59.0	64.2	61.7	62.7	62.0	55.9	58.2
% meat and bone meal	6.0	5.1	2.1	3.0	1.8	1.4	2.0	1.3	2.8	1.0	3.9	0.9	5.4
% tire	8.4	7.4	7.3	5.3	13.6	9.1	8.9	7.8	6.5	4.0	7.3	6.7	2.0
% sewage sludge	5.4	4.8	3.3	4.4	3.6	2.9	3.5	4.0	3.2	4.4	3.0	3.1	4.6
% automotive shredder waste	1.4	0.7	0.2	0.0	0.0	0.0	2.6	3.0	3.5	0.5	0.6	4.4	0.0
% solid recovered fuel	38.4	46.4	40.0	30.8	19.3	25.9	24.1	19.6	22.2	27.4	23.3	28.9	29.8
Sum % alternative fuels	59.6	64.3	52.9	43.5	38.3	39.7	41.0	35.8	38.3	37.3	38.0	44.1	41.8

labeled compounds for PCDD/Fs (EN-1948ES standard solution, Wellington Laboratories, Canada) and 10,000 pg of each labeled congener for dl-PCB (P48-W-ES standard solution, Wellington Laboratories, Canada). Also 40 µL of the standard mixture EDF-5408 (Cambridge Isotope Laboratories, USA) was used to verify the extraction of brominated dioxins and furans. An aliquot of 5% of the extract is used for PCDD/F and PCB analysis (Rivera-Austrui et al., 2012), while an aliquot of 50% was used for PBDD/F analysis, since lower levels of these contaminants were expected.

For chlorinated species analysis, clean-up and fractionation of the aliquot consisted of a prior manual step (acidic/basic silica column) followed by an automated clean-up step on a Power Prep™ system (FMS, Inc., USA). Prior to the injection, a mixture of the labeled recovery standard solutions EN-1948IS and P48-RS (Wellington Laboratories, Canada) was added to the samples, containing 400 pg of ¹³C-1,2,3,4-TCDD and ¹³C-1,2,3,7,8,9-HxCDD, and 1000 pg of each labeled PCB-70, PCB-111, and PCB-170, respectively. Samples were analyzed in an Agilent gas chromatograph fitted with a DB-5MS or DB-XLB fused silica column (J&W Scientific, USA) for PCDD/Fs and dl-PCBs respectively, coupled to an Autospec Premier high resolution mass spectrometer (Waters, UK).

For brominated dioxin and furan analysis, the extracts were purified using a Power Prep system with silica gel, alumina, and active carbon pre-packed columns, with the addition of a previous acidic silica JUMBO column as an extra clean-up step. The extracts were concentrated in a rotary evaporator and with a gentle stream of nitrogen, and EDF-5409 (Cambridge Isotope Laboratories, USA) was added as recovery standard, containing 5000 pg of ¹³C-1,2,3,7,8,9-HxBDD and 2000 pg of ¹³C-1,2,3,7,8-PeBDF. Analysis was performed by gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS) using an Autospec Ultima NT mass spectrometer (Waters, UK) as explained in previous work (Ortuño et al., 2014a), using a DB-5MS capillary column

(15 m × 0.25 mm × 0.10 µm). PBDD/F recoveries were all within the limits stated by the US EPA method 1613 (see Table S1 in the Supplementary material).

Identification and quantification of the analytes were performed according to the isotope dilution method. For the analysis of the brominated species, samples were protected from light, using amber quartz or aluminium foil, in order to minimize photodegradation.

2.3.2. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

To determine the concentration of PAHs in the samples, an internal standard (5 µL of deuterated PAH Mix 26, Dr. Ehrenstorfer, Germany) was added to the resin before Soxhlet extraction for 24 h in a mixture of dichloromethane-hexane (1:1), following the U.S. EPA method 3540C (US EPA, 1996). The extract was purified by eluting the sample through a manual activated silica column.

The clean extract was concentrated in a rotary evaporator and with a moderate stream of nitrogen up to 1.5 mL. Lastly, 3 µL of a solution 2000 µg/mL anthracene-d₁₀ was spiked to the vials as a recovery standard. These compounds were analyzed by HRGC-MS in the SCAN mode in an Agilent system (6890 N gas chromatograph coupled to a 5973 N mass spectrometer), with an HP5-MS column (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 mm) using the U.S. EPA method 8270D as reference (US EPA, 2007). The identification and quantification was carried out for the 16 priority PAHs established by the US EPA (1998).

3. Results and discussion

Table 2 presents the results of the analysis of the chlorinated contaminants obtained in the campaigns shown before in Table 1. Table 3 presents the corresponding brominated dioxin and furan emissions. Emission values are expressed in the basis of normal cubic meters (Nm³); the total amounts are expressed in toxicity units (I-TEQ for

Table 2
PCDD/F and dl-PCB concentrations in 10 sampling periods, referred to the volume of stack gas (pg/Nm³) and to the amount of clinker produced (ng/ton clinker).

	DIOXIN1	DIOXIN2	DIOXIN3	DIOXIN4	DIOXIN5	DIOXIN6	DIOXIN7	DIOXIN8	DIOXIN9	DIOXIN10
PCDD/Fs (pg/Nm ³)										
2,3,7,8-TCDF	64.6	47.7	14.0	28.3	11.2	17.1	20.8	11.9	6.09	40.0
1,2,3,7,8-PeCDF	3.80	3.25	0.75	1.93	0.75	2.07	1.48	0.67	0.39	2.98
2,3,4,7,8-PeCDF	4.08	2.84	0.74	2.46	0.90	0.87	1.18	0.63	0.40	3.05
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.51	0.29	0.08	0.39	0.10	0.38	0.19	0.11	0.11	0.55
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.43	0.30	0.09	0.32	0.08	0.22	0.15	0.09	0.10	0.50
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.40	0.20	0.06	0.32	0.09	0.12	0.14	0.10	0.10	0.59
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.08	0.11	0.07	0.10	0.08	0.10	0.08	0.12	0.12	0.09
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.46	0.18	0.07	0.29	0.26	0.25	0.22	0.28	0.26	0.39
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.32	0.03	0.07	0.23	0.26	0.25	0.22	0.28	0.26	0.27
OCDF	1.60	0.07	0.10	1.16	1.31	1.27	1.10	1.38	1.31	1.34
2,3,7,8-TCDD	0.79	0.70	0.16	0.26	0.16	0.12	0.31	0.15	0.07	0.32
1,2,3,7,8-PeCDD	0.18	0.12	0.07	0.11	0.06	0.09	0.06	0.06	0.06	0.31
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.08	0.04	0.06	0.10	0.06	0.08	0.06	0.07	0.05	0.19
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.19	0.08	0.06	0.14	0.06	0.08	0.07	0.07	0.04	0.28
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.11	0.02	0.07	0.10	0.07	0.08	0.07	0.07	0.04	0.18
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.88	0.46	0.10	0.61	0.27	0.58	0.48	0.34	0.26	0.71
OCDD	1.60	0.69	0.16	1.16	1.31	1.27	1.10	1.38	1.31	1.34
Total PCDD/Fs I-TEQ (pg/Nm ³)	9.77	7.23	2.05	4.63	1.85	2.53	3.17	1.80	0.99	6.41
Total PCDD/Fs I-TEQ (ng/ton clinker)	20.46	15.14	4.30	9.70	3.88	5.30	6.64	3.77	2.08	13.42
dl-PCBs (pg/Nm ³)										
PCB-81	53.7	45.2	34.8	65.9	45.5	18.3	41.8	25.2	18.8	109.8
PCB-77	476	398	300	714	182	192	356	428	199	1543
PCB-126	20.6	16.7	9.13	20.7	6.51	4.37	15.9	8.49	4.50	34.5
PCB-169	0.88	0.32	0.19	0.78	0.47	0.43	0.43	0.62	0.45	2.22
PCB-123	90.8	72.1	83.0	119	47.4	42.8	80.8	61.7	44.1	223
PCB-118	420	240	182	367	200	88.1	311	242	90.9	711
PCB-114	9.63	5.47	3.68	6.87	3.23	1.73	5.62	3.48	1.79	13.5
PCB-105	146	78.7	53.3	112	54.3	28.6	97.4	73.6	29.5	192
PCB-167	29.5	16.5	10.3	22.2	10.5	7.51	26.4	19.9	7.75	49.9
PCB-156	39.9	20.1	9.04	17.8	9.43	5.78	22.7	17.5	5.97	46.7
PCB-157	10.0	5.14	2.98	7.55	2.78	2.17	6.94	4.53	2.24	15.5
PCB-189	5.30	2.43	0.77	2.60	0.96	0.50	2.99	2.23	0.51	5.69
Total PCBs WHO-TEQ (pg/Nm ³)	2.22	1.78	0.99	2.23	0.72	0.48	1.70	0.95	0.50	3.79
Total PCBs WHO-TEQ (ng/ton clinker)	4.65	3.72	2.07	4.68	1.50	1.01	3.56	1.99	1.04	7.93

Please cite this article as: Conesa, J.A., et al., Emissions of PCDD/Fs, PBDD/Fs, dioxin like-PCBs and PAHs from a cement plant using a long-term monitoring system, Sci Total Environ (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.009>

ARTICLE IN PRESS

J.A. Conesa et al. / Science of the Total Environment xxx (2016) xxx–xxx

5

Table 3PBDD/F concentrations in 10 sampling periods, referred to the volume of stack gas (pg/Nm^3) and to the amount of clinker produced ($\text{ng}/\text{ton clinker}$).

	DIOXIN1	DIOXIN2	DIOXIN3	DIOXIN4	DIOXIN5	DIOXIN6	DIOXIN7	DIOXIN8	DIOXIN9	DIOXIN10
PBDD/Fs (pg/Nm^3)										
2,3,7,8-TBDF	0.33	0.22	0.08	0.16	0.02	0.03	0.33	0.18	0.10	0.28
2,4,6,8-TBDF	0.63	0.53	0.07	0.11	0.06	0.10	0.15	0.10	0.03	0.00
1,2,3,7,8-PeBDF	0.10	0.09	0.23	0.04	0.002	0.05	0.08	0.01	0.10	0.03
2,3,4,7,8-PeBDF	0.11	0.09	0.31	0.03	0.003	0.04	0.07	0.004	0.08	0.06
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.18	0.20	0.27	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.06	0.13
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.39	0.40	0.47	0.15	0.05	0.12	0.11	0.05	0.04	0.18
OBDF	2.80	1.48	2.39	2.02	2.15	1.81	0.59	0.75	1.19	1.76
2,3,7,8-TBDD	0.02	0.03	0.04	0.003	0.001	0.004	0.04	0.02	0.004	0.01
1,2,3,7,8-PeBDD	0.04	0.05	0.15	0.004	0.002	0.01	0.004	0.004	0.003	0.06
1,2,3,4,7,8 + 1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.43	0.34	0.82	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.23
1,2,3,7,8,9-HxBDD	0.10	0.16	0.28	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	0.48	0.41	0.78	0.24	0.35	0.12	0.23	0.12	0.37	0.12
OBDD	0.31	0.25	0.56	0.48	0.31	0.16	0.17	0.24	0.24	0.68
Total PBDD/Fs I-TEQ (pg/Nm^3)	0.21	0.20	0.44	0.05	0.01	0.04	0.12	0.05	0.08	0.14
Total PBDD/Fs I-TEQ ($\text{ng}/\text{ton clinker}$)	0.45	0.42	0.91	0.10	0.03	0.09	0.25	0.10	0.16	0.29

dioxins and WHO-TEQ for PCBs) and are referred to the volume of stack gas (pg/Nm^3) and to the amount of clinker produced ($\text{ng}/\text{ton clinker}$).

The UNEP PCDD/Fs Toolkit (UNEP, 2005) assigns an emission factor of 50 ng I-TEQ per ton of cement to all dry kilns and wet kilns where dust collector temperature is held below 200 °C. In this study, considering an estimated average emission factor of 2094 $\text{Nm}^3/\text{ton clinker}$ (value given by the cement plant factory), the emission factors are 8.5 ng I-TEQ/ton clinker for PCDD/Fs and 3.2 ng WHO-TEQ/ton clinker for PCBs, both results are well below the value proposed by the United Nations. This is in accordance with that observed in previous studies in the Spanish cement industry, where real emission factors were found to be in the range 2.5–14.5 ng I-TEQ/ton clinker (Fabrellas et al., 2005; Rivera-Austrui et al., 2014). On the other hand, an average value for PBDD/Fs of 0.23 ng I-TEQ (equivalent)/ton clinker can be given.

Fig. 1 shows a comparison of the levels of PCDD/Fs, PBDD/Fs and PCBs, together with the percentage of alternative fuels fed to the furnace during each sampling period. The legal PCDD/F emission limit established in the Industrial Emissions Directive (European Commission, 2010)

has also been depicted in the figure to help put the data into perspective.

The results of the PCDD/F emissions can be compared to the emission limit of 100 pg/Nm^3 set by the Industrial Emissions Directive (European Commission, 2010), and is clear that the emission is in all cases very low, independently of the conditions of the fuel mixtures fed to the clinker furnace. This behaviour has already been observed in other factories in Spain, and reported by several authors (Abad et al., 2004; Fabrellas et al., 2005; Rovira et al., 2010; Schuhmacher et al., 2004). The fact that the use of alternative feedstocks is not related with an increase in dioxin emissions has also been observed by others (Abad et al., 2004; Conesa et al., 2008; Conesa et al., 2011; Fabrellas et al., 2005; Karstensen, 2008).

Fig. 2 presents the congener distribution of PCDD/Fs obtained in all sampling periods. A clear predominance of furans can be observed, specially of the 2,3,7,8-TCDF that accounts for 60–68% for the total toxicity of the different samples.

The use of longer sampling periods and the large sample volume analyzed leads to a major capacity for robust profile determination; very

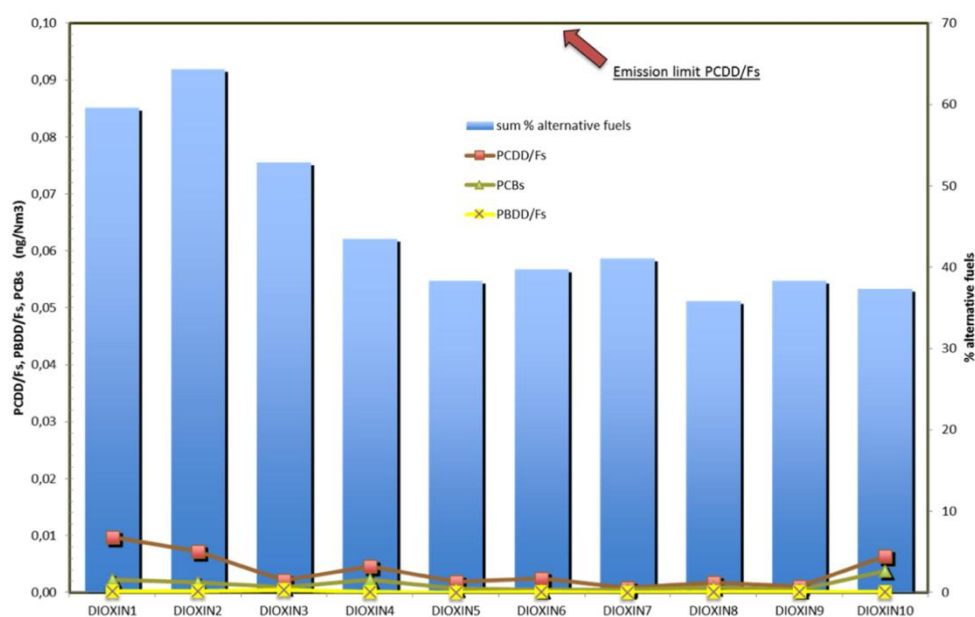


Fig. 1. Comparison of the emissions (ng/Nm^3) of PCDD/Fs, PBDD/Fs and PCBs during all sampling periods.

Please cite this article as: Conesa, J.A., et al., Emissions of PCDD/Fs, PBDD/Fs, dioxin like-PCBs and PAHs from a cement plant using a long-term monitoring system, Sci Total Environ (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.009>

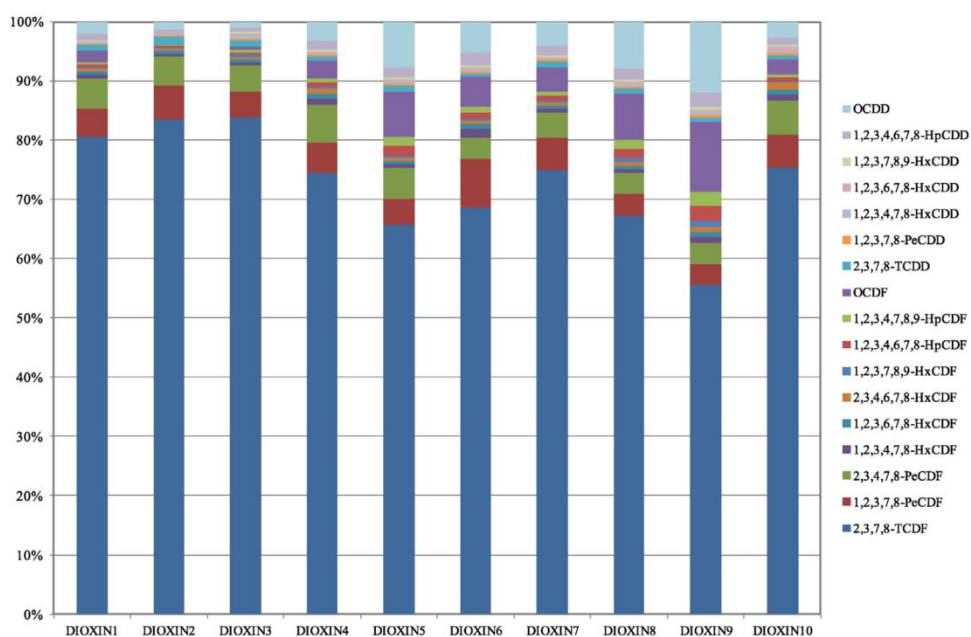


Fig. 2. Congener distribution of PCDD/Fs obtained in all sampling periods.

few congener values are below the LOD. At first glance, there is a clear predominance of 2,3,7,8-TCDF and OCDD, as previously reported for other clinker kilns (Abad et al., 2004; Ames et al., 2012; Rivera-Austrui et al., 2014), independently of the use of alternative fuel. A recent study of the emission of these compounds in China, reported that tetra- and hexachlorinated furans were the two most abundant

homologue groups, and that the homologue concentration decreased with rising chlorine number for dioxin (Chen et al., 2014).

Regarding dl-PCBs, Table 2 shows that the predominant congeners were PCB-118, PCB-105, PCB-123 and PCB-77, precisely the same congeners shown in previous studies of clinker kiln emissions (Rivera-Austrui et al., 2014).

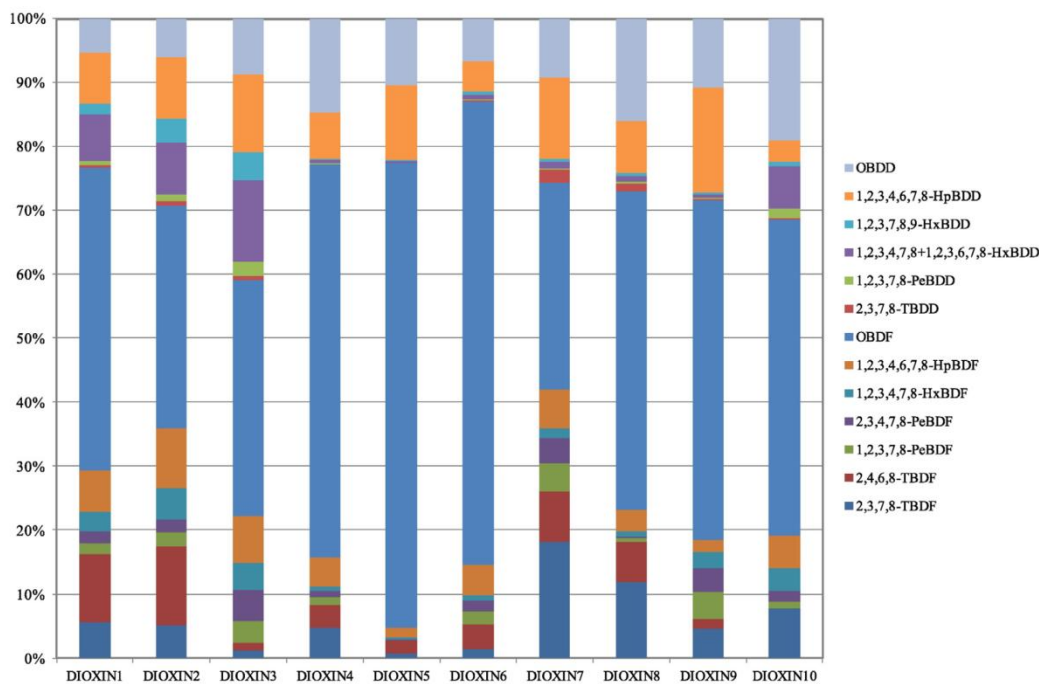


Fig. 3. Congener distribution of PBDD/Fs obtained in all sampling periods.

Please cite this article as: Conesa, J.A., et al., Emissions of PCDD/Fs, PBDD/Fs, dioxin like-PCBs and PAHs from a cement plant using a long-term monitoring system, Sci Total Environ (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.009>

ARTICLE IN PRESS

J.A. Conesa et al. / Science of the Total Environment xxx (2016) xxx–xxx

7

Table 4
PAH concentrations ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) in 3 sampling periods.

PAHs ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	PAH1	PAH2	PAH3
Naphthalene	9.77	6.88	6.10
Acenaphthylene	0.794	0.924	0.368
Acenaphthene	0.014	0.034	0.014
Fluorene	0.052	0.125	0.082
Phenanthrene	4.23	4.86	2.33
Anthracene	0.057	0.042	0.008
Fluoranthene	0.287	0.182	0.054
Pyrene	0.102	0.085	0.009
Benzo(a)anthracene	0.0004	nd	nd
Chrysene	0.005	0.004	0.003
Benzo(b)fluoranthene	nd	nd	nd
Benzo(k)fluoranthene	nd	nd	nd
Benzo(a)pyrene	nd	nd	nd
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	nd	nd	nd
Dibenz(a,h)anthracene	nd	nd	nd
Benzo(g,h,i)perylene	nd	nd	nd

nd: not detected.

On the other hand, PBDD/F emissions are not regulated by law in any country. Table 3 shows that for every sampling period, PBDD/F emission values were at least three orders of magnitude below the limit established by the European Directive 2010/75/EU for their chlorinated analogues. Total PBDD/F emission values ranged from 0.01 to 0.44 $\text{pg l-TEQ}/\text{Nm}^3$, which are equivalent to 0.03 and 0.91 $\text{ng l-TEQ}/\text{ton clinker}$, respectively. Because in the cement plant there is not availability of bromine, this rather low value is expected; the only materials that might contain a slight amount of bromine are automotive shredder residue or perhaps sewage sludge, but in very low amounts.

Fig. 3 presents the congener distribution in the emission of brominated dioxins and furans. In this case, a clear predominance of octa-substituted species (both dioxin and furan) is found, followed by the emission of 1,2,3,4,6,7,8-HpBDD. In all sampling periods a furan/dioxin ratio higher than one was measured, as it has been observed in different incineration processes (Conesa and Ortuño, 2014). Only one more research paper analyzing brominated dioxin emissions from cement kilns has been found (Yang et al., 2012), but PBDE contaminated soils where fed to the kiln, which makes the comparison difficult.

Sixteen PAHs were analyzed, which are designated as priority pollutants by the U.S. EPA, including seven that are considered carcinogenic: benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, chrysene, dibenzo(a,h)anthracene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene (US EPA, 1998). Of these compounds, four have also been listed as substances subjected to emission reduction in Europe: benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene (European Council, 2004). The results are shown in Table 4 (see Table 1 for details on the conditions of the

sampling). The limit of detection of all PAHs (0.01 μg) was set as the lowest detectable amount of compound, and was calculated by analyzing different standards with decreasing PAH concentrations.

Regarding the 16 U.S. EPA priority PAHs analyzed (from two to six aromatic rings), in all cases naphthalene was the most abundant (6.10–9.77 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$), followed by phenanthrene (2.33–4.86 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) and acenaphthylene (0.368–0.924 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$). No PAHs of 5 or 6 aromatic rings were detected. With respect to the 7 PAHs considered as carcinogenic compounds, the only ones detected were chrysene (3–5 ng/Nm^3), and 0.4 ng/Nm^3 of benzo(a)anthracene in one sample. The levels found in the present study are similar to those reported by Yang et al. for different industrial sources, such as blast furnace, basic oxygen furnace, coke oven, electric arc furnace, heavy oil plant, power plant and cement plant (Yang et al., 1998). The authors also pointed out that the formation of heavier PAHs (4 to 7 rings) was promoted by the use of heavy oil as fuel. In the present work, such heavy hydrocarbons were not found, as they also were not detected in previous studies at the same plant (Conesa et al., 2008; Conesa et al., 2011).

The different samples collected in the present study yielded similar PAH amounts. The legal limit set by the Waste Incineration Directive for total organic carbon (TOC) is 10 mg/Nm^3 , which includes the PAHs analyzed here (European Commission, 2000). With total values ranging 0.009–0.015 mg/Nm^3 , it can be concluded that their contribution to the emission of TOC is very slight.

In addition, no correlation was observed between the emission of any of the pollutants measured and the degree of substitution with alternative fuels.

4. Principal Component Analysis

Two different Principal Component Analysis (PCA) were performed in the present work, in an attempt to find correlations between the studied parameters, by using the commercial software SPSS 15.0. On the one hand, the different concentrations of PCDD/Fs obtained in each sampling series, together with the corresponding percentage of petroleum coke, tires, meat and bone meal, sewage sludge, automotive shredder waste and solid recovered fuel were subjected to a principal component analysis. This procedure was used in a previous work in order to analyze the correlation between the emissions and the alternative fuels (Conesa et al., 2008). This kind of method gives us an overview of the dominant patterns and can be used for the classification of groups. Note that during PCA the data table is pre-processed before the analysis, in such a way that, when the variables are measured with different units (as is the case in the present PCA), each element is divided by its variance, in order to standardize the observations. Fig. 4 shows the scores plot of the PCA for this data. The PCA is able to explain >74% of the data with only two components. In Fig. 4 it can be observed that a

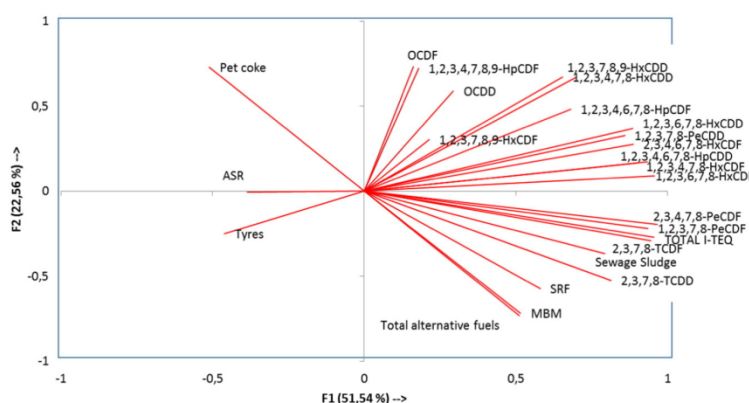


Fig. 4. Principal component analysis scores plot of the correlation between the emissions of PCDD/Fs and the fuel mixture consumed during the sampling period.

Please cite this article as: Conesa, J.A., et al., Emissions of PCDD/Fs, PBDD/Fs, dioxin like-PCBs and PAHs from a cement plant using a long-term monitoring system, Sci Total Environ (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.009>

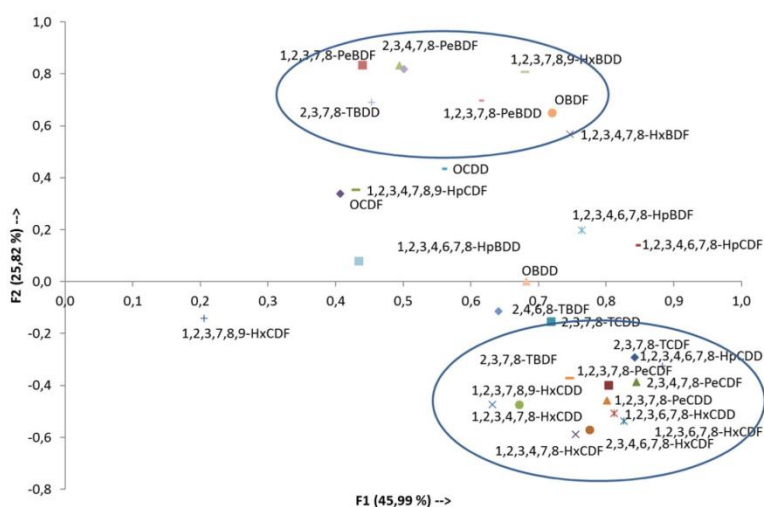


Fig. 5. Principal component analysis scores plot for the correlation between the emissions of PCDD/Fs and PBDD/Fs.

great majority of PCDD/F congeners does not correlate with the percentage of any residue fed to the cement kiln. It can also be observed that total I-TEQ is very much influenced by 2,3,7,8-TCDF, as stated previously. Also, % Sludge and SRF are somewhat related with the emission of 2,3,7,8-TCDD but % MBM, Pet Coke, ASR and tires seems to be independent from any PCDD/F emission.

On the other hand, PCDD/F and PBDD/F emissions were also used for a PCA, in search of correlations in the emissions between the two groups of pollutants. Fig. 5 shows the results of this statistical analysis, which explains 72% of the data with two components. The scores plot in Fig. 5 represents the results for principal components or factor 1 (F1) and 2 (F2). Note that:

- F1 correlated positively with all congeners of both PCDD/Fs and PBDD/Fs. This behaviour implies that if one of the compounds increases, so do all the others too, in such a way that there are runs with almost all the congeners above or under their respective averages.
- F2 is, in general, correlated positively with PBDD/Fs and negatively with PCDD/Fs. In this way, emission data can be divided into two different groups; one group incorporating most of the PCDD/Fs and the other containing PBDD/Fs.

The positive correlation with F1 in this PCA denotes that the emission of these two groups of pollutants have a similar behaviour, increasing or decreasing at the same time, i.e., the samples (periods of time) presenting high levels of PCDD/Fs also present a high levels of PBDD/Fs. This is true for all congeners but not in the same extent (depending on the specific value of the coefficients).

Nevertheless, F2 statistically distinguishes two different groups (chlorinated and brominated); this indicates that the production or destruction for each group is due to different reasons (for example in different locations of the cement kiln) system in such a way that there is a statistical difference between them. It is worth mentioning that there is a clear segregation in the plot of the congeners with low-substitution degree, and only the more substituted species are mixed in the scores plot.

5. Conclusions

After taking samples over a year of operation of a cement factory using a long-term sampling device, we can conclude that the emission

levels throughout the year are much lower than the legal limits set for all substances, being < 10 pg I-TEQ/Nm³ in the case of PCDD/Fs.

The data obtained allowed calculation of updated emission factors for the cement sector, which resulted to be 8.5 ng I-TEQ/ton clinker for PCDD/Fs and 3.2 ng WHO-TEQ/ton clinker for PCBs. Average emission of PBDD/Fs is 0.23 ng I-TEQ (equivalent)/ton clinker.

With respect to the congener distribution, 2,3,7,8-TCDF accounts for 60–68% for the total toxicity for PCDD/Fs, and in PBDD/F emissions, a clear predominance of octa-substituted species (both dioxin and furan) is found.

No correlation was observed between the emission of any of the pollutants measured and the degree of substitution with alternative fuels. Brominated and chlorinated dioxins and furans have a similar behaviour, increasing or decreasing at the same time.

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.009>.

Acknowledgements

Support for this work was provided by CEMEX ESPAÑA, S.A., a company owned by the CEMEX group (<http://www.cemex.com>). Authors acknowledge the financial support for this work provided by the following projects: Ministry of Economy and Competitiveness (Spain): CTQ2013-41006-R, Autonomous Community of Valencia Government (Spain): PROMETEOIL/2014/007.

References

Abad, E., Martínez, K., Caixach, J., Rivera, J., 2004. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin/polychlorinated dibenzofuran releases into the atmosphere from the use of secondary fuels in cement kilns during clinker formation. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4734–4738.

Ames, M., Zemba, S., Green, L., Botelho, M.J., Gossman, D., Linkov, I., et al., 2012. Polychlorinated dibenzo(p)dioxin and furan (PCDD/F) congener profiles in cement kiln emissions and impacts. *Sci. Total Environ.* 419, 37–43.

Birnbaum, L.S., Staskal, D.F., Diliberto, J.J., 2003. Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDfS). *Environ. Int.* 29, 855–860.

CEN, 2006. In: CEN (Ed.), EN 1948:1-3. Stationary Source Emissions. Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs and Dioxin-like PCBs. European Committee for Standardization, Brussels.

Chen, T., Guo, Y., Li, X., Lu, S., Yan, J., 2014. Emissions behavior and distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs) from cement kilns in China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 4245–4253.

Choi, J.W., Fujimaki, S., Kitamura, K., Hashimoto, S., Ito, H., Suzuki, N., et al., 2003. Polybrominated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and diphenyl ethers in Japanese human adipose tissue. *Environ. Sci. Technol.* 37, 817–821.

Please cite this article as: Conesa, J.A., et al., Emissions of PCDD/Fs, PBDD/Fs, dioxin like-PCBs and PAHs from a cement plant using a long-term monitoring system, *Sci Total Environ* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.009>

ARTICLE IN PRESS

J.A. Conesa et al. / Science of the Total Environment xxx (2016) xxx–xxx

9

- Conesa, J.A., Ortuño, N., 2014. Analysis of the brominated dioxin and furan emission congener pattern from different sources. *Organohalogen Compd.* 76, 198–201.
- Conesa, J.A., Gálvez, A., Mateos, F., Martín-Gullón, I., Font, R., 2008. Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels. *J. Hazard. Mater.* 158, 585–592.
- Conesa, J.A., Rey, L., Egea, S., Rey, M.D., 2011. Pollutant formation and emissions from cement kiln stack using a solid recovered fuel from municipal solid waste. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5878–5884.
- Du, B., Zheng, M., Tian, H., Liu, A., Huang, Y., Li, L., et al., 2010. Occurrence and characteristics of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in stack gas emissions from industrial thermal processes. *Chemosphere* 80, 1227–1233.
- European Commission, 2000. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste. In: European Commission (Ed.), *DOUE L* 332, pp. 91–111.
- European Commission, 2008. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain directives. In: European Commission (Ed.), *OJEC L* 312–3, pp. 3–30.
- European Commission, 2010. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) (recast). In: European Commission (Ed.), *Official Journal of the European Commission. L* 334, European Commission, Brussels, pp. 17–119.
- European Council, 2004. Regulation (EC) N° 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on Persistent Organic Pollutants and amending Directive 79/117/EEC. In: European Council (Ed.), 850/2004, *DOUE L* 158 7–49, pp. 7–49.
- Fabrellas, B., Larranzabal, D., Matfinez, M.A., Sanz, P., Ruiz, M.L., Abad, E., et al., 2004. Global Assessment of PCDD/F emissions from the Spanish cement sector. Effect of conventional/alternative fuels. *Organohalogen Compd.* 28, 249–254.
- Fabrellas, B., Ruiz, M.L., Martínez, M.A., De la Torre, A., 2005. The Spanish dioxin inventory: evaluation of dioxin and furan emissions generated in the Spanish cement sector during 2003–2004 period. The influence of the alternative fuels use. *Cem. Hormig.* 76, 60–69.
- Hagberg, J., 2009. Analysis of brominated dioxins and furans by high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1216, 376–384.
- Karstensen, K.H., 2008. Formation, release and control of dioxins in cement kilns. *Chemosphere* 70, 543–560.
- Li, H., Feng, J., Sheng, G., Lü, S., Fu, J., Peng, P., et al., 2008. The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China. *Chemosphere* 70, 576–583.
- Li, Y., Chen, T., Zhang, J., Meng, W., Yan, M., Wang, H., et al., 2015. Mass balance of dioxins over a cement kiln in China. *Waste Manag.* 36, 130–135.
- Löthgren, C.J., Van Bavel, B., 2005. Dioxin emissions after installation of a polishing wet scrubber in a hazardous waste incineration facility. *Chemosphere* 61, 405–412.
- Malmvärn, A., Zebühr, Y., Jensen, S., Kautsky, L., Greyzer, E., Nakano, T., et al., 2005. Identification of polybrominated dibenzo-p-dioxins in blue mussels (*Mytilus edulis*) from the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8235–8242.
- Olsman, H., Engwall, M., Kammann, U., Klempt, M., Otte, J., Van Bavel, B., et al., 2007. Relative differences in aryl hydrocarbon receptor-mediated response for 18 polybrominated and mixed halogenated dibenzo-p-dioxins and -furans in cell lines from four different species. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 2448–2454.
- Ortuño, N., Conesa, J.A., Moltó, J., Font, R., 2014a. De novo synthesis of brominated dioxins and furans. *Environ. Sci. Technol.* 48, 7959–7965.
- Ortuño, N., Moltó, J., Conesa, J.A., Font, R., 2014b. Formation of brominated pollutants during the pyrolysis and combustion of tetrabromobisphenol A at different temperatures. *Environ. Pollut.* 191, 31–37.
- Rahman, A., Rasul, M.G., Khan, M.M.K., Sharma, S., 2015. Recent development on the uses of alternative fuels in cement manufacturing process. *Fuel* 145, 84–99.
- Rivera-Austrui, J., Martínez, K., Adrados, M.A., Abalos, M., Abad, E., 2012. Analytical approach and occurrence for the determination of mass concentration of PCDD/PCDF and dl-PCB in flue gas emissions using long-term sampling devices. *Sci. Total Environ.* 435–436, 7–13.
- Rivera-Austrui, J., Martínez, K., Marco-Almagro, L., Abalos, M., Abad, E., 2014. Long-term sampling of dioxin-like substances from a clinker kiln stack using alternative fuels. *Sci. Total Environ.* 485–486, 528–533.
- Rodrigues, F.A., Joekes, I., 2011. Cement industry: sustainability, challenges and perspectives. *Environ. Chem. Lett.* 9, 151–166.
- Rovira, J., Mari, M., Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2010. Partial replacement of fossil fuel in a cement plant: risk assessment for the population living in the neighborhood. *Sci. Total Environ.* 408, 5372–5380.
- Schuhmacher, M., Domingo, J.L., Garreta, J., 2004. Pollutants emitted by a cement plant: health risks for the population living in the neighborhood. *Environ. Res.* 95, 198–206.
- Steiner, T., 2003. Long-term monitoring in the frame of the new European guideline EN1948-1. *Organohalogen Compd.* 66, 787–790.
- Tejima, H., Nishigaki, M., Fujita, Y., Matsumoto, A., Takeda, N., Takaoka, M., 2007. Characteristics of dioxin emissions at startup and shutdown of MSW incinerators. *Chemosphere* 66, 1123–1130.
- UNEP, 2005. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland.
- UNEP, 2009. In: Programme UNE (Ed.), Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. United Nations Environment Programme, Geneva, Switzerland.
- UNEP, 2010. Supporting document for technical review of the implications of recycling commercial penta and octabromodiphenyl ethers. In: Programme UNE (Ed.), Stockholm Convention Document for 6th POP Reviewing Committee Meeting. United Nations Environment Programme, Geneva, Switzerland (UNEP/POPS/POPRC.6/INF/6).
- UNEP Chemicals, 2005. Standardized toolkit for identification and quantification of dioxin and furan releases. Geneva, Switzerland.
- US EPA, 1996. Method 3540C. Soxhlet extraction. In: US EPA (Ed.), SW-846. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, D.C.
- US EPA, 1998. Handbook for air toxic emission inventory development. Volume I: Stationary sources. In: US EPA (Ed.), EPA-454/B-98-002. United States Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC 27711.
- US EPA, 2007. Method 8270D. Semivolatile organic compounds by GC/MS. Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods (SW-846). United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, D.C.
- Valderrama, C., Granados, R., Cortina, J.L., Gasol, C.M., Guillem, M., Josa, A., 2013. Comparative LCA of sewage sludge valorisation as both fuel and raw material substitute in clinker production. *J. Clean. Prod.* 51, 205–213.
- Vicaretti, M., Mosca, S., Guerriero, E., Rotatori, M., 2012. Long-term automated sampling of PCDD/PCDF flue gas: current status and critical issues. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 1896–1907.
- Wang, L.-C., Chang-Chien, G.-P., 2007. Characterizing the emissions of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from municipal and industrial waste incinerators. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1159–1165.
- Wang, L.C., Hsi, H.C., Chang, J.E., Yang, X.Y., Chang-Chien, G.P., Lee, W.S., 2007. Influence of start-up on PCDD/F emission of incinerators. *Chemosphere* 67, 1346–1353.
- Wurst, F., Prey, T., 2003. Dioxin emissions when using alternative fuels in the cement industry. *ZKG Int.* 56, 74–77.
- Yang, H.H., Lee, W.J., Chen, S.J., Lai, S.O., 1998. PAH emission from various industrial stacks. *J. Hazard. Mater.* 60, 159–174.
- Yang, Y., Huang, Q., Tang, Z., Wang, Q., Zhu, X., Liu, W., 2012. Deca-brominated diphenyl ether destruction and PBDD/F and PCDD/F emissions from coprocessing deca-BDE mixture-contaminated soils in cement kilns. *Environ. Sci. Technol.* 46, 13409–13416.

3.4. Discussió de resultats

Les primeres experiències amb captadors en continu realitzades en el marc d'aquesta tesi suposen una contribució en dos camps diferenciats:

- D'una banda, contribueixen a completar la validació de la metodologia analítica proposada al capítol anterior, amb la seva aplicació a diferents tipus de processos industrials.

- D'altra banda, aporten les primeres dades d'emissions a l'atmosfera de CTD mitjançant captacions en continu a nivell nacional i en processos industrials d'especial interès, ja sigui per la particularitat dels combustibles emprats com és el cas de la incineració de residus perillosos, o per l'alt volum de gasos emesos com és el cas de les plantes cimenteres.

L'aplicació a casos reals de la captació en continu per a la determinació de les emissions de CTD i l'esquema analític optimitzat, ha permès posar de manifest la aplicabilitat a escala real de la metodologia proposada. En primer lloc el comportament robust dels equips, amb els quals s'ha realitzat campanyes de mostreig amb cobertures superiors al 90% del temps total d'operació de la planta en tots els casos i amb pocs problemes operatius que poguessin provocar aturades, com per exemple una eventual obturació de la sonda. Per altra part s'ha comprovat que el disseny proposat per a la composició dels adsorbents en el cartutx filtrant és correcte, donat que totes les mostres, des de 6 hores fins a 8 setmanes de durada, presenten recuperacions de mostreig satisfactòries.

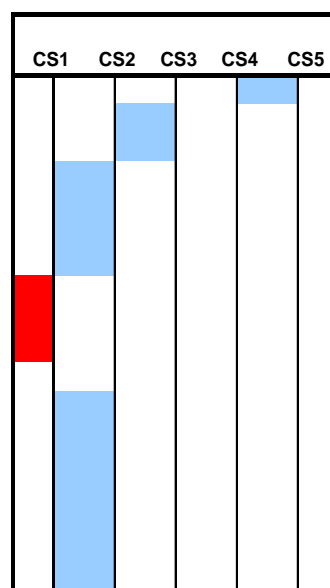
Les anàlisis de mostres procedents de diferents tipus de processos industrials ha permès també verificar la idoneïtat de la proposta per a la selecció de la mida de la alíquota. Així, si bé per a les mostres procedents de la incineradora de residus especials, ha estat necessari utilitzar alíquotes del 5% del total de l'extracte, en el cas de les plantes cimenteres ha calgut treballar amb alíquotes del 50%. Un exemple de les conseqüències que pot tenir escollir una alíquota o altra, es pot observar a la Taula 3.2, en la que es mostra la concentració per a cada congenere determinada en una mostra real, i la seva ubicació respecte als punts de la corba de calibratge. En aquest cas

concret s'observa la conveniència d'emprar una alícuota del 50% per tal de 'treballar' dins la corba de calibratge. En canvi, escollir una alícuota del 5% per a l'anàlisi conduiria a determinar tots els valors individuals fora de la corba de calibratge.

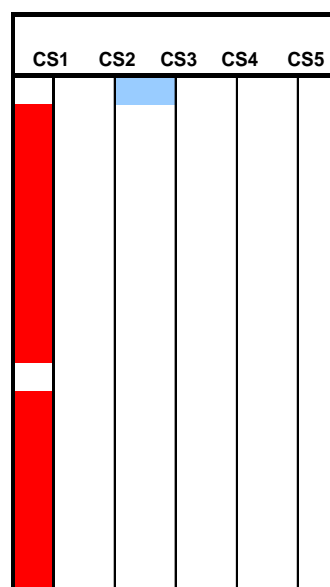
Taula 3.2: Quantitats injectades en funció de la alícuota seleccionada (50% o 5%) en una mostra real procedent d'un forn de clínquer, i ubicació del punt en la recta de calibració (vermell: fora del rang de calibració).

Forn de clínquer/ mostreig de 8 dies / 122Nm³ / 1pg TEQ/Nm³

ALÍQUOTA 50 %	total pg/sample	injected pg	Punto Inferior	Punto Superior
2,3,7,8-TCDF	894,11	35,8	CS4	CS5
1,2,3,7,8-PeCDF	97,39	3,9	CS2	CS3
2,3,4,7,8-PeCDF	104,40	4,2	CS2	CS3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	19,07	0,8	CS1	CS2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	15,18	0,6	CS1	CS2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	16,88	0,7	CS1	CS2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	12,04	0,5	CS1	CS2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	18,55	0,7	-	CS1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	5,12	0,2	-	CS1
OCDF	10,49	0,4	-	CS1
2,3,7,8-TCDD	17,46	0,7	CS1	CS2
1,2,3,7,8-PeCDD	28,42	1,1	CS1	CS2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	15,36	0,6	CS1	CS2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	26,08	1,0	CS1	CS2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19,07	0,8	CS1	CS2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	47,89	1,9	CS1	CS2
OCDD	57,66	2,3	CS1	CS2



ALÍQUOTA 5 %	total pg/sample	injected pg	Punto Inferior	Punto Superior
2,3,7,8-TCDF	894,11	1,79	CS2	CS3
1,2,3,7,8-PeCDF	97,39	0,19	-	CS1
2,3,4,7,8-PeCDF	104,40	0,21	-	CS1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	19,07	0,04	-	CS1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	15,18	0,03	-	CS1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	16,88	0,03	-	CS1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	12,04	0,02	-	CS1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	18,55	0,04	-	CS1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	5,12	0,01	-	CS1
OCDF	10,49	0,02	-	CS1
2,3,7,8-TCDD	17,46	0,03	-	CS1
1,2,3,7,8-PeCDD	28,42	0,06	-	CS1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	15,36	0,03	-	CS1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	26,08	0,05	-	CS1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19,07	0,04	-	CS1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	47,89	0,10	-	CS1
OCDD	57,66	0,12	-	CS1



Els resultats obtinguts amb captadors en continu que s'aporten en aquest capítol, suposen les primeres experiències amb aquests equips a l'Estat Espanyol i s'ha

desenvolupat en dos sectors d'especial interès. La incineració de residus especials per la seva banda, tracta amb uns combustibles complexos, sovint amb un alt contingut en compostos clorats i amb unes característiques molt variables. Per la seva banda, les emissions procedents dels forns de clínquer són quantitativament importants (a causa dels grans volums emesos) i aquests utilitzen cada vegada més quantitat i varietat de combustibles alternatius. Aquests estudis han suposat passar de mesurar les emissions en aquestes instal·lacions de forma puntual (2 o 4 vegades l'any), a realitzar-ne un seguiment en continu. A més, les emissions que s'han determinat han resultat ser inferiors als límits marcats a la Directiva 2000/76/CE ($0,1 \text{ ng TEQ/Nm}^3$) a totes les plantes objecte d'estudi. Particularment, la planta incineradora de residus perillosos ha resultat tenir uns nivells d'emissions al voltant del 30%, i les dos plantes cimiteres inferiors al 10%. D'altra banda, tant en l'article referent a la incineració de residus com els corresponents als forns de clínquer s'ha observat que els resultats obtinguts eren generalment similars als que ja s'anaven obtenint amb les mesures reglamentàries, mostrant així una bona correlació entre els dos mètodes, tal i com s'havia observat en altres estudis (Vicaretti i col., 2012; Tirlor i col. 2011).

Un dels resultats notables ha estat que, en els casos en què els nivells d'emissió de dioxines han estat especialment baixos, com és el cas als dos forns de clínquer objecte d'estudi, la captació en continu ha resultat indispensable per a la determinació dels valors reals d'emissió, donat que les captacions puntuals conduïen a sobre-estimar el resultat obtingut per la presència de congèneres per sota del nivell de detecció. Hem demostrat així, que les captacions en continu permeten, pel fet d'acumular més quantitat de mostra, assolir nivells de detecció més baixos, i per tant una caracterització més robusta del perfil de les emissions.

Aquesta caracterització acurada del 'perfil' o 'petjada química' de les emissions ha permès millorar la qualitat de la posterior anàlisi estadística de les dades. En els tres casos pràctics presentats en aquest capítol es realitza una anàlisi de components principals (PCA per les seves sigles en anglès), essent aquest tipus d'anàlisi àmpliament utilitzat en el camp dels CTD, donat que permet establir relacions entre les mostres que ajuden a entendre les reaccions de destrucció/formació de contaminants tan en el

procés de combustió com en les etapes posteriors de rentat de gasos (Choi i col., 2008; Martínez i col., 2008; Löthgren i Van Bavel, 2005) o a relacionar una font d'emissió amb el perfil d'una mostra d'aire ambient (Martinez i col., 2010; Wegiel i col., 2014, Dopico i col., 2015). En el nostre cas particular, aquests PCA han mostrat un alt grau de representativitat que ha permès extreure'n informació rellevant, com és la relació en el comportament de diferents famílies de contaminants. Per exemple s'ha observat un comportament diferent entre les dioxines clorades i les bromades que indicaria que la seva formació té lloc en diferents compartiments del procés de producció, o el diferent comportament dels congèneres en funció del seu grau de cloració. D'altra banda, s'ha caracteritzat la influència sobre el perfil de les emissions quan s'utilitzen diferents proporcions en els residus que alimenten el forn, arribant fins i tot a establir un model de regressió que permet preveure de quina forma poden augmentar les emissions de dl-PCBs, en funció del percentatge de combustibles alternatius emprats. Malgrat haver observat diferències qualitatives en el comportament d'alguns CTD en les emissions en

Taula 3.3: Factors d'emissió proposats en el manual de la UNEP per a la realització dels inventaris nacionals d'emissions de PCCD/Fs, i factors d'emissió determinats en el marc d'aquesta tesi.

Plantes incineradores de residus perillosos (Categoria 1b)		Factors d'emissió (ug TEQ/t residu incinerat)	
Classificació		Aire	Residu (cendres volants)
1	Combustió simple, sense rentat de gasos	35000	9000
2	Combustió controlada, rentat de gasos mínim	350	900
3	Combustió controlada, bon rentat de gasos	10	450
4	Combustió d'alta tecnologia, rentat de gasos sofisticada	0,75	30
4	Planta corresponent a l'article Rivera-Austrui i col. 2015 (p.131)	0,25	ND
Plantes cementeres (Categoria 4a)		Factors d'emissió (ug TEQ/t residu incinerat)	
Classificació		Aire	Residu
1	Forn vertical	5	NA
2	Forn procés humit, Temperatura PE > 300°C	5	NA
3	Forn rotatiu, PE i FM 200-300°C	0,6	NA
4	Forn procés humit modern, PE/FF, temperatura <200°C Forn rotatiu procés sec, precalentador/precalcinador, T<200°C	0,05	NA
4	Planta corresponent a l'article Conesa i col. 2016 (p. 157)	0,01	NA
4	Planta corresponent a l'article Rivera-Austrui i col. 2015 (p. 149)	0,0025	NA

PE: Precipitador electrostàtic; FM: Filtre de mànegues

funció dels combustibles emprats, no s'ha observat generalment cap increment en els nivells TEQ d'emissió de CTD pel canvi de percentatge de substitució amb combustibles alternatius, en consonància amb les conclusions trobades en altres estudis similars (Conesa i col. 2008; Conesa i col. 2011; Abad i col., 2004; Karstensen, 2008).

Les dades obtingudes mitjançant l'ús de captadors en continu han permès també calcular el factor d'emissió particular de cada planta objecte d'estudi, amb resultats en tots els casos inferiors als factors d'emissió proposats al *Manual per a la identificació i quantificació de les emissions de dioxines, furans i altres COP* (UNEP, 2013). La taula 3.3 mostra com en el cas de la planta incineradora de residus especials, el factor obtingut correspon a una tercera part del factor més favorable proposat, i en el cas de les cimiteres aquesta relació ascendeix a una cinquena i una vintena part.

CAPÍTOL 4

Conclusions

4. Conclusions

En el transcurs d'aquesta tesi doctoral s'ha abordat una sèrie d'objectius que han permès extreure conclusions en diferents camps que van des de la metodologia analítica per a la determinació de la concentració de CTD en emissions estacionàries mitjançant l'ús de captadors en continu, fins a la aplicació d'aquesta a casos reals en sectors industrials d'especial interès com són la incineració de residus o la fabricació de ciment amb sense co-incineració. Les principals conclusions obtingudes es presenten a continuació:

Metodología analítica

- S'ha adaptat la metodologia analítica convencional emprada per a la determinació de PCDD/Fs i dl-PCBs en mostres d'emissions puntuals, per a l'anàlisi de mostres procedents de captadors en continu. Aquest procés ha estat basat en una optimització de la metodologia, així com la seva validació i el càlcul de la incertesa global associada, obtenint-se valors per a aquesta similars als obtinguts en altres estudis. La publicació dels resultats obtinguts representa una contribució activa en el Grup de treball del CEN, encarregat de la redacció de la part 5 de la Norma 1948, dedicada a la determinació de PCDD/Fs i dl-PCBs en emissions estacionàries mitjançant l'ús de captadors en continu. La part 5 de la Norma 1948, publicada recentment sota la forma de especificació tècnica inclou en les seves referències dos dels articles publicats en el marc d'aquesta tesi.
- S'ha comprovat que els resultats que s'obtenen amb la utilització de la APGC-QqQ(MS/MS) en el camp de la determinació de CTD en fonts d'emissió estacionàries, són comparables als obtinguts amb la tècnica d'alta resolució basades en sector magnètic, descrites a la Norma EN1948 i emprada per a la determinació d'aquests contaminants en mostres complexes a nivells de l'ordre dels femtograms.

Determinació mitjançant captadors en continu de les emissions de CTD en una incineradora de residus perillosos

- S'han mesurat els valors corresponents als nivells de PCDD/Fs i dl-PCBs en les emissions a l'atmosfera de la única planta incineradora de residus especials i perillosos de l'Estat Espanyol. L'estudi, que ha suposat un seguiment en continu de les emissions de la planta al llarg de dos anys, ha permès d'establir el factor d'emissió de la planta que ha resultat ser una tercera part del factor recomanat als manuals per a la realització d'inventaris d'emissions.
- D'altra banda, l'estudi ha permès estendre la verificació del compliment del límit legal establert ($0,1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$) al temps total d'operació de la planta, més enllà de les dues mesures puntuals (de 6 a 8 hores) contemplades a la normativa.

Determinació mitjançant captadors en continu de les emissions de CTD en 2 plantes cimiteres

- Els estudis han permès confirmar la idoneïtat d'emprar captadors en continu, especialment indicats per a la determinació de les emissions de CTD en plantes amb concentracions de fins a tres ordres de magnitud inferiors al límit legal establert ($<1 \text{ pg I-TEQ/Nm}^3$).
- Mitjançant una adaptació de la metodologia presentada per a l'anàlisi de PCDD/Fs i dl-PCBs, s'ha realitzat la determinació dels nivells d'emissió a l'atmosfera d'altres contaminants orgànics com són les dioxines bromades (PBCD/Fs), o els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAH).
- Els captadors en continu, han demostrat ser una eina eficaç per a la determinació del perfil característic o 'petjada química' de les emissions de CTD dels processos de combustió. Aquesta millora en la caracterització del perfil de les emissions ha resultat ser una tasca prèvia molt útil que facilita el posterior estudi de la influència d'aquestes emissions en el seu entorn.

- Els resultats obtinguts han permès d'una banda verificar el compliment del límit legal establert (0,1 ng I-TEQ/Nm³) de les plantes objecte d'estudi, i d'altra banda reevaluar els corresponents factors d'emissió, que han resultat ser inferiors als proposats per a aquest sector en el manuals per a la realització dels inventaris d'emissions.

Referències bibliogràfiques

A

- Abad E., Martínez K., Caixach J, Rivera J., 2004. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin/polychlorinated dibenzofuran releases into the atmosphere from the use of secondary fuels in cement kilns during clinker formation. *Environ. Sci. Technol.* 38, (18), 4734-4738.
- Abad A., Sauló J., Rivera J., Caixach J., 2000. Evaluation of a new automated cleanup system for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in environmental samples. *Journal of Chromatography A.* 893(2), 383-391.
- Abad E., Martínez K., Caixach J., Rivera J., 2006. Polychlorinated dibenzo-p-dibenzofurans and 'dioxin-like' PCBs in flue gas emissions from municipal waste management plants. *Chemosphere* 63, 570-580.
- Ábalos M., Parera J., Abad E., Rivera J., 2008. PCDD/Fs and DL-PCBs in feeding fats obtained as co-products or by-products derived from the food chain. *Chemosphere* 71, 1115-1126.
- Agramunt M.C., Domingo A., Domingo J.L., Corbella J., 2003. Monitoring internal exposure to metals and organic substances in workers at a hazardous waste incinerator after 3 years of operation. *Toxicology Letters* 146, 83–91.
- Aranda Usón A., López-Sabirón A. M., Ferreira G., Llera Sastresa E., 2013. Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23, 242-260.
- Aries E., Anderson D.R., Fisher R., Fray, T.A.T., Hemfrey, D., 2006. PCDD/F and Dioxinlike-PCB emissions from iron ore sintering plants in the UK. *Chemosphere* 65, 1470–1480.

B

- Balbo M., Francois A., de Ladebat H., Mosnier F., 1998. Cement kiln incineration – a viable waste management solution. *International Directory of Solid Waste Management. The ISWA Yearbook 1997.* ISBN 1-873936-73-5.

Ballschmitter K., Zell M., 1980. Análisis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302, 20-31.

Birnbaum L.S., 1994. The mechanism of dioxin toxicity: The relationship to risk assessment. *Environ Health Perspect* 102, 157-167.

Blankenship A., Kannan K., Villalobos S.A., Villeneuve D.L., Falandysz J., Imagawa T., Jakobsson E., Giesy J.P., 2000. Relative Potencies of Individual Polychlorinated Naphthalenes and Halowax Mixtures To Induce Ah Receptor-Mediated Responses. *Environ. Sci. Technol.* 34 (15), 3153–3158.

Bollmacher H., 2011. EN 1948 - Reference for Monitoring Legal Dioxin Limit Values and Reference for Long-Term Measurements. *Analytical Sciences* 17, i551-i554. The Japan society for Analytical chemistry.

Bonvallot L., 2013. Etudes préalables à l'adsorption en phase gazeuse dynamique de dioxines sur une zéolithe pour la mesure à l'émission. Tesi doctoral. Université d'Aix-Marseille.

Buser H.R., Bosshardt J., 1976. Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in commercial pentachlorophenols by combined gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 59, 562-569.

C

Catlin M.C., 2003. Health effects of Agent Orange: the more recent National Academy of Sciences. *Organohalogen Compounds* 64, 223-226.

CEMBUREAU, 2009. Sustainable Cement Production. Co-processing of alternative fuels and raw materials in the European cement industry. www.cembureau.eu

- CEN/TS 1948-5:2014. Stationary Source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin like PCBs – Part 5: Long-term sampling of PCDDs/PCDFs and PCBs.
- Chadbourne J.F, 1997. Cement Kilns. In: Freeman, H.M (Ed.), Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal. McGraw-Hill, ISBN 0-07-022044-1.
- Chang S.H., Hung P.C., Chang M.B. , 2012. Application of a long-term stack sampling system for evaluating PCDD/F emissions during start-up period of an MWI in Taiwan. *Organohalogen Compounds* 75, 12-15.
- Chao M.R., Hu C.W., Chen Y.L., Chang-Chien G.P., Lee W.J, Chang L.W., Lee W.S., Wu K.Y., 2004. Approaching gas particle partitioning equilibrium of atmospheric PCDD/Fs with increasing distance from an incinerator: measurements and observations on modeling. *Atmospheric Environment* (38:10), 1501-1510.
- Cherta L., Portolés T., Beltran J., Pitarch E., Mol J.G.J., Hernández F., 2013. Application of gas chromatography–(triple quadrupole) mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization for the determination of multiclass pesticides in fruits and vegetables. *J Chromatogr. A*, 1314, 224-240.
- Choi K., Lee S., Lee D., 2008. Emissions of PCDDs/DFs and dioxin-like PCBs from small waste incinerators in Korea. *Atmospheric Environment* 42, 940-948.
- Comissió Europea, 2005. Second European Climate Change Programme (ECCP II). European Union.
- Comissió Europea, 2006. The BAT (Best Available Techniques) Reference Document (BREF) entitled Waste Incineration (WI) reflects an information exchange carried out under Article 16(2) of Council Directive 96/61/EC (IPPC Directive)
- Conesa J.A., Rey L., Egea S., Rey M.D., 2011. Pollutant formation and emissions from cement kiln stack using a solid recovered fuel from municipal solid waste. *Environ. Sci. Technol*, 45, (13), 5878-5884.

- Conesa J.A., Ortuño N., Abad E., Rivera-Austrui J., 2016. Emissions of PCDD/Fs, PBDD/Fs, dioxin like-PCBs and PAHs from a cement plant using a long-term monitoring system. *Science of the Total Environment* 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.009>
- Conesa J.A., Gálvez A., Mateos F., Martín-Gullón I., Font R., 2008. Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels. *J. Hazard. Mater* 158, (2-3), 585-592.
- Conesa J.A., Fullana A., Font R., 2003. Thermal decomposition of meat and bone meal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70:619-30.
- Covaci A. Ryan J.J., Schepens P., 2002. Patterns of PCBs and PCDD/Fs in chicken and pork fat following a Belgian food contamination incident. *Chemosphere* 47, 207-217.
- CSI, 2014. Guidelines for Co-Processing Fuels and Raw Materials in Cement Manufacturing. Cement Sustainability Initiative. World Business Council for Sustainable Development.

D

- Danielsson C., Wiberg K., Korytar P., Bergek S., Brinkman U.A.T., Haglund P., 2005. Trace analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and WHO polychlorinated biphenyls in food using comprehensive two-dimensional gas chromatography with electron-capture detection. *J. Chromatogr. A* 1086, 61-70.
- De Fré R., Wevers M., 1998. Underestimation in dioxin missions inventories. *Organohalogen Compounds* 36 :17-20.
- De Montard B, Pranghofer G.G., Fritsky K. J., 2001. Destruction des Dioxines et Furannes: expériences récentes avec un système de filtration catalytique. III Symposium International sur les technologies d'incinération et de traitement des

fumes. Brussels, 2001. www.gore.com/MungoBlobs/855/799/remedia_pcdd_fabricfilters_fr.pdf.

De Koning, S., Janssen, H.G., Brinkman, U.A.T., 2009. Modern methods of sample preparation for GC analysis. *Chromatographia* 69, 33–78.

Dempsey C.R., Oppelt E.T., 1993. Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update. *Air & Waste* 43:1, 25-73. DOI: 10.1080/1073161X.1993.10467116

Diletti, G., Ceci, R., Scortichini, G., Migliorati, G. 2009. Dioxin levels in livestock and grassland near a large industrial area in Taranto (Italy). *Organohalogen Compounds* 71: 2359-2363.

Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 4 de diciembre de 2000 relativa a la incineración de residuos. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L 332, 28.12.2000.

Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L 2008-82319334, 22.11.2008.

Directiva 2010/75/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación). *Diario Oficial de la Unión Europea*, L 334/17, 17.12.2010.

Do L., Lundstedt S., Haglund P, 2013. Optimization of selective pressurized liquid extraction for extraction and in-cell clean-up of PCDD/Fs in soils and sediments. *Chemosphere* 90, 2414-2419.

Dopico M., Gómez A., 2015. Review of the current state and main sources of dioxins around the world. *Journal of the Air & Waste Management Association* 65 (9):1033-1049.

E

EC (European Commission), 2000. A Report on “Assessment of dietary intake of dioxins and related PCBs by the population of EU Member States”.
http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/dioxins_en.htm

EEA (European Environment Agency), 2013. European Union emission inventory report 1990–2011 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP). EEA Technical Report N°10/2013. doi:10.2800/44480

EN-1948-1,2,3., 1996. European Standard, Stationary source emissions- Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.

EN-1948-1,2,3., 2006. European Standard, Stationary Source Emissions. Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.

EN-1948-4, 2010. Stationary source emissions—Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.

Environment Agency, 2001. Integrated pollution prevention and control – Guidance for the Cement and Lime sector. Environment Agency, SEPA and Environment and Heritage Service, Bristol, UK. ISBN 0 11 310172 4.

Environment Agency, 2006. Use of Continuous Isokinetic Samplers for the Measurement of Dioxins and Furans in Emissions to Atmosphere. ISBN: 1844325504.

Environment Agency, 2015. Technical Guidance Note (Monitoring) M2 - Monitoring of stack emissions to air. Version 11. www.mcerts.net

- EPA Method 23, 1995. Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Municipal Waste Combustors; <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-23.pdf>
- EPA Method 1668 revision B, 2008. Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS.
- EPA Method 1613, 1994. Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotopic Dilution HRGC/HRMS; EPA: Washington, DC, 1994; <http://www.epa.gov/region03/1613.pdf>
- EPA Method 1999. Compendium Method TO-9A: Determination of Polychlorinated, Polybrominated and Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Ambient Air. EPA/625/R-96/010b.
- Eppe G., De Pauw E., 2009. Advances in quality control for dioxins monitoring and evaluation of measurement uncertainty from quality control data. *Journal of Chromatography B* 877, 2380-2387.
- EUROSTAT, 2012. <http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste-statistics>

F

- Fabrellas B., Ruiz M.L., Abad E., Rivera J., Sanz P., 2002. First evaluation of PCDD/PCDFs releases to the atmosphere from the manufacture of cement in Spain. *Organohalogen Compd.* 56, 139.
- Fabrellas, B., Larrazaba, D., Martinez, A., Sanz, P., Ruiz, M.L., Abad, E., Rivera, J., 2004. Global assessment of PCDD/PCDF emissions from the Spanish cement sector. Effect of conventional/alternative fuels. *Organohalogen Compd.* 66.

Fiedler H., 2003. Dioxins and furans (PCDD/PCDF). In: Fiedler, H. (Ed.), Persistent Organic Pollutants, the Handbook of Environmental Chemistry. Anthropogenic Compounds, Part O. Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, pp. 123-201.

Finocchio E., Busca G., Notaro M., 2006. A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases. Applied Catalysis B: Environmental 62:12–20.

Focant J.F., 2003. Dioxins and Related Compounds in Biological Samples, Development and Application of Rapid Analytical Methods. Tesi doctoral. University of Liege, Belgium.

Focant J.F., Pirard C., De Pauw E., 2004. Automated sample preparation-fractionation for the measurement of dioxins and related compounds in biological matrices: a review. Talanta 63, 1101-1113.

Focant J.F., Eppe G., Scippo M.L., Massart A.C., Pirard C., Maghuin-Rogister G., De Pauw E., 2005. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with isotope dilution time-of-flight mass spectrometry for the measurement of dioxins and polychlorinated biphenyls in foodstuff: comparison with other methods. J. Chromatog. A 1086, 45-60.

Fortunati G.U., 1985. The Seveso accident. Chemosphere 14, 729-737.

G

García-Bermejo A., Ábalos M., Sauló J., Abad E., González M.J., Gómara B., 2015. Triple quadrupole tandem mass spectrometry: A real alternative to high resolution magnetic sector instrument for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls. Analytica Chimica Acta 889, 156-165.

Guerriero E., Rotatori, M., Bianchini, M., Gigliucci, P.F., Guarnieri, A., Lutri, A., Mosca, S., Rossetti, G., Vardè, M. 2006. PCDD/F profiles of an iron ore sintering plant. *Organohalogen Compd.* 68: 2248-2251.

H

Hagenmaier H., She J., Lindig C., 1992. Persistence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in contaminated soil at Maulach and Rastatt in southwest Germany. *Chemosphere* 25: 1449-1456.

Hanberg A, Waern F, Asplund L, Haglund E, Safe S., 1990. Swedish dioxin survey: Determination of 2,3,7,8-TCDD toxic equivalent factors for some polychlorinated biphenyls and naphthalenes using biological tests. *Chemosphere* 20, 1161-1164

Haws L.C., Su S.H., Harris M., DeVito M.J., Walker N.J., Farland W.H., Finley B., Birnbaum L.S., 2006. Development of a Refined Database of Mammalian Relative Potency Estimates for Dioxin-like Compounds. *Toxicological Sciences* 89, 4–30.

Nakui H., Koyamaa H., Takakura A., Watanabe N., 2011. Online measurements of low-volatile organic chlorine for dioxin monitoring at municipal waste incinerators. *Chemosphere* 85, 151-155.

Horie Y., Yamamoto Y., Murotsu K., Reinmann J., 2007. Comparison of the performance of long-term automated sampling method of Amesa and those of Jis-type I and III manual sampling methods for dioxins in flue gas. *Organohalogen Compounds* 69: 1305-1308.

Horning E.C., Horning. M.G., Carroll D.I., Dzidic I., Stillwell R.N., 1973. New picogram detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source at atmospheric pressure. *Anal. Chem.* 45, 1973 936.

Hornung M.W., Zabela E.W., Peterson R.E., 1996. Toxic Equivalency Factors of Polybrominated Dibenzo-p-dioxin, Dibenzofuran, Biphenyl, and Polyhalogenated

Diphenyl Ether Congeners Based on Rainbow Trout Early Life Stage Mortality. *Toxicology and Applied Pharmacology* 140, 2, 227-234

Hu S., Changchien C., Chan C., 2004. PCDD/Fs levels in indoor environments and blood of workers of three municipal waste incinerators in Taiwan. *Chemosphere* 55, 611-620.

I

Iwata, M., Ito, T., Koike, K., Yamaguchi, N., Oda, K., Sakai, S. 2008. Development of air emission factors and source inventories of HCB and PCB. *Organohalogen Compounds* 70: 1932-1935.

J

JIS K0311, 1999. Method for determination of tetra- through octa-chlorodibenzo-p-dioxins, tetra- through octa-chlorodibenzofurans and coplanar polychlorobiphenyls in stationary source emissions. Japanese Standards Association, Tokyo, Japan.

K

Kahr G., Steiner T., 2001. VDI Report 1585 – obtaining representative dioxin emissions values by the application of a modified fixed installed sampling system. VDI Report 1585.

Karasek F.W, Hutzinger O, 1986. Dioxin Danger from Garbage Incineration. *Anal. Chem.* 58, 633A-642A

Karstensen K.H., 2008. Formación, emisión y control de dioxinas en hornos de cemento. *Revista Cemento y Hormigón*, 919, 60-87.

Kaune A., Lenoir D., Nikolai U., Kettrup A., 1994. Estimating concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the stack gas of a

hazardous waste incinerator from concentrations of chlorinated benzenes and biphenyls. *Chemosphere* 29, 2083–2096.

Kleppinger E.W., 1993. Cement clinker: an environmental sink for residues from hazardous waste treatment in cement kilns. *Waste Management* 13:553-572.

Kim, K.H. ; Chung, B.J. ; Lee, S.H. ; Seo, Y.C. ; 2008. Practices in dioxin emission reduction by special regulatory enforcement and utilizing advanced control technologies for incinerators in Korea. *Chemosphere* 73, 1632–1639.

Kiviranta H., Hallikainen A., Ovaskaiens M.L., Kumpulainen J., Vartiainen T., 2001. Dietary intakes of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in Finland. *Food Add Contam* 18: 945-953.

Kollikkathara, N.; Feng, H.; Stern, E., 2009. A purview of waste management evolution: special emphasis on USA. *Waste Manage.* 29, 974–985.

L

Lamparsky LL., Nesterick T.J., Stehl R.H., 1979. Determination of part-per-trillion concentrations of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxins in fish. *Analytical Chemistry* 51, 1453-1458. 1991.

Lauber J.D., 1982. Burning chemical wastes as fuels in cement kilns. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 32:771-776.

Liem A.K.D., Hoogerbrugge R., Kootstra P.R., Van der Velde E.G., De Jong A.P.J.M. 1991. Occurrence of dioxins in cow's milk in the vicinity of municipal waste incinerators and a metal reclamation plant in the Netherlands. *Chemosphere* 23, 1675-1684

Löthgren C-J., Van Bavel B., 2005. Dioxin emissions after installation of a polishing wet scrubber in a hazardous waste incineration facility. *Chemosphere* 61:405-412.

Losada S., Santos F.J., Galceran M.T., 2009. Selective pressurized liquid extraction of polybrominated diphenyl ethers in fish. *Talanta* 80, 839–845.

Ludwig T., 2003. First long-term field test of the PCDD/F-Analyzer DioxinCop. *Organohalogen Compounds* 60, 493-496.

M

McEwen C.N., McKay R.G., 2005. A combination atmospheric pressure LC/MS:GC/MS ion source: advantages of dual AP-LC/MS:GC/MS instrumentation. *J Am Soc Mass Spectrom.* 16 (11), 1730-8.

Madlool N.A., Saidur R., Hossain M.S., Rahim N.A., 2011. A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 2042-2060.

Malavia J., Ábalos M., Santos F.J., Abad E., Rivera J., Galceran M.T., 2007. Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in vegetable oil samples by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1149, 321-332.

Malavia J., Santos F.J., Galceran M.T., 2008. Comparison of gas-chromatography-ion-trap tandem mass Spectrometry systems for the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls. *J. Chromatogr. A* 1186, 302-311.

Malavia J., Santos F.J., Galceran M.T., 2011. Simultaneous liquid extraction and clean-up for the analysis of polybrominated biphenyls by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta* 84, 1155-1162.

Malisch R., 2000. Increase of PCDD/F-contamination of milk and butter in Germany by use of contaminated citrus pulps as component in feed. *Chemosphere* 40, 1041-1053.

- Mari M., Borrajo M.A., Schuhmacher M., Domingo J.L., 2007. Monitoring PCDD/Fs and other organic substances in workers of a hazardous waste incinerator: A case study. *Chemosphere* 67, 574-581.
- Martí-Cid R, Bocio A., Domingo J.L, 2008. Dietary exposure to PCDD/PCDFs by individuals living near a hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain: Temporal trend. *Chemosphere* 70, 1588–1595
- Martínez M.A. Sanz P., Ruiz M.L., Fabrellas B., 2008. Evaluation of the Spanish hot dip galvanising sector as a source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Chemosphere* 71, 1127-1134.
- Martínez, K., Austrui, R.J., Jover, E., Ábalos M., Rivera J., Abad E., 2010. Assessment of the emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from an industrial area over a nearby town using a selective wind direction sampling device. *Environ. Pollut.* 158, 764–769.
- Martínez K., Abad E., Rivera J., 2006. Surveillance programme on dioxin levels in soils in the Campo de Gibraltar (Southwest Spain). *Chemosphere* 65, 382-389.
- Martínez K., Rivera-Austrui J., Adrados M.A., Abalos M., Llerena J.J., van Bavel B., Rivera J., Abad E., 2009. Uncertainty assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated biphenyl analysis in stationary source sample emissions in accordance with the impending European standard EN-1948 using fly ashes. *Journal of Chromatography A* 1216, 5888-5894.
- Mayer J., Linneman H., Becker E., Rentschler W., Jockel W., Wilbring P., Gerchel B., 2000. Certification of a long-term sampling system for PCDDFs and PCDDs in the flue gas from industrial facilities. *Chemosphere* 40, 1025-1027.
- Mikulcic H., Vujanovic M., Duic N., 2013. Reducing the CO2 emissions in Croatian cement industry. *Applied Energy* 101:41-8.

Mitchum R.K., Korfmacher W.A., Moler G.F., Stalling D. L. , 1982. Capillary gas chromatography/atmospheric pressure negative chemical ionization mass spectrometry of the 22 isomeric tetrachlorodibenzo-p-dioxins. *Analytical Chemistry*, 54 (4), 719–722.

Mocarelli P., 2001. Seveso: a teaching story. *Chemosphere* 43, 391-402.

MonitoringSystems GmbH: DioxinMonitoringSystem® operation manual (2003)

N

Nakui H., Koyama H., Takakura A., Watanabe N., 2011. Online measurements of low-volatile organic chlorine for dioxin monitoring at municipal waste incinerators. *Chemosphere* 85, 151-155.

NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society), 1988a. International toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Report No. 176.

NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society), 1988b. Scientific basis for the development of international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Report No. 178.

Norback D.H., Weltman R.H., 1985. Polychlorinated biphenyl induction of hepatocellular carcinoma in the Sprague- Dawley rat. *Environmental Health Perspectives* 60, 97–105.

Neuer-Etscheidt K., Nordsieck H.O., Liu Y., Hettrup A., Zimmermann R., 2006. PCDD/F and other Micropollutants in MSWI Crude Gas and Ashes during Plant Start-Up and Shut-down Processes. *Environmental Science & Technology* 40, 342-349.

O

Olie K, Vermeulen PL, Hutzinger O, 1977. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere* 6, 455- 459.

OME (Ontario Ministry of the Environment), 1984. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). Scientific criteria document for standard development No. 4-84.

Organtini K.L., Haimovici L., Jobst K.J., Reiner E.J., Ladak A., Stevens D., Cochran J.W., Dorman F.L., 2015. Comparison of Atmospheric Pressure Ionization Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry (APGC-MS/MS) to Traditional High Resolution Mass Spectrometry (HRMS) for the Identification and Quantification of Halogenated Dioxins and Furans. *Analytical Chemistry* 2015, 87:7902-7908.

Oser H., Copic K., Coggiola M.J., Faris G.W., Crosley D.R., 2001. Congener-specific congener detection of dioxins using jet-REMPI. *Chemosphere* 43, 469-477.

P

Paoli P., Casarin F., Cossettini P. Arrighi L., Brozzi B., 2007. Micropollutants production in RDF-coal co-combustion in the Fusina-Venice power plant. *Organohalogen Compounds* 69, 952-955.

Pichard A, 2006. Dioxines – fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Rapport, INERIS.

Poland A., Knutson J., Glover E., 1985. Studies on the mechanism of action of halogenated aromatic hydrocarbons. *Clinical Physiology and Biochemistry* 3, 147-154.

Portolés T., Cherta L., Beltran J., Hernández F., 2012. Improved gas chromatography–tandem mass spectrometry determination of pesticide residues making use of atmospheric pressure chemical ionization. *Journal of Chromatography A*. Volume 1260, 183–192.

Q

Quass U., Fermann M., Bröker G., 2004. The European Dioxin Air Emission Inventory Project—Final Results. *Chemosphere* 54:1319–1327.

R

Rappe C., 1987. Global Distribution of Polychlorinated Dioxins and Dibenzofurans. *Solving Hazardous Waste Problems*, ACS Symposium Series, Vol. 338, Chapter 2, pp 20–33.

Rappe C., 1994. Dioxin, patterns and source identification. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 348, 63 – 75.

Reglamento 850/2004 del parlamento europeo y del consejo de 29 de abril de 2004 sobre contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la directiva 79/117/CEE. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L229/5, 29.06.2004.

Reglamento 589/2014 de la Comisión, de 2 de junio de 2014, por el que se establecen métodos de muestreo y de análisis para el control de los niveles de dioxinas, PCB similares a las dioxinas y PCB no similares a las dioxinas en determinados productos alimenticios y por el que se deroga el Reglamento (UE) no 252/2012.

Reglamento 709/2014 de la Comisión, de 20 de junio de 2014, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 152/2009 en lo que respecta a la determinación de los contenidos de dioxinas y de bifenilos policlorados.

- Reiner E., Clement R., Okey A.B., Marvin C.H., 2006. Advances in analytical techniques for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like PCBs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386, 791-806.
- Reiner E.J., 2010. The analysis of dioxins and related compounds. *Mass Spectrometry Reviews* 29, 526-559.
- Reinmann J., Weber R., Haag R., 2010. Long-term monitoring of PCDD/PCDF and other unintentionally produced POPs – Concepts and case studies from Europe. *Science China Chemistry* 53; 5:1017-1024.
- Reinmann J., Weber R., Watson A., 2008. Validation Tests for PCDD/PCDF Long-Term Monitoring Systems: Short Comings of Short Term Sampling and Other Lessons Learned. *Organohalogen Compounds* 70, 521-526
- Relvas H,Lopes M., Coutinho M., 2013. Portuguese inventory of dioxins and furans atmospheric emissions. *Chemosphere* 93:1569-1577.
- Richter S., Steinhauser K.G., 2003. BAT and BEP as instruments for reducing emissions of unintentionally produced POPs and development of guidelines under the Stockholm convention. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (4), 265.
- Rivera-Austrui J., Martinez K., Abad E., Rivera J., Guede E, Mostajo J., 2010. El control de contaminantes persistentes en la utilización de combustibles alternativos en la industria del cemento. *Revista Técnica Cemento Hormigón*, 939. ISSN: 0008-8919. P74-81.
- Rivera-Austrui J., Martínez K., Adrados M.A., Abalos M., Abad E., 2012. Analytical approach and occurrence for the determination of mass concentration of PCDD/PCDF and dl-PCB in flue gas emissions using long-term sampling devices. *Science of the Total Environment* 435-436, 7-13.
- Rivera-Austrui J., Martinez K., Marco-Almagro L., Abalos M., 2014. Long-term sampling of dioxin-like substances from a clinker kiln stack using alternative fuels. *Science of the Total Environment* 485-486, 528-533.

Roszek M., Szymczyk K., Jedrzejczak R., 2013. Separation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans, non-ortho/mono/di/tri/tetra-ortho-polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers groups of compounds prior to their determination with large volume injection gas chromatography-Quadrupole ion storage tandem mass spectrometry. *Anal. Chem. Acta* 799,88-98.

S

Safe S., Robertson L.W., Safe L., Parkinson A., Bandiera S., Sawyer T., Campbell M.A., 1982. Halogenated biphenyls: molecular toxicology. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology* 60, 1057-1064.

Safe S., Bandiera S., Sawyer T., Robertson L., Safe L., Parkinson A., Thomas P.E., Ryan D.E., Reik L.M., Levin W., Denomme M.A., Fujita T., 1985. PCBs: Structure-function relationships and mechanism of action. *Environmental Health Perspectives*. 60, 47–56.

Safe S.H., 1986. Comparative toxicology and mechanism of action of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* 26, 371–399.

Safe S., 1990. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs) and related compounds: Environmental mechanistic considerations which support the development of toxic equivalence factors (TEFs). *Critical Reviews in Toxicology* 21, 51-88.

Sawerysyn J., Visez N., 2006. Les dioxines, une famille particulière de polluants organiques persistants”, *Air Pur (Association pour la prevention de la pollution atmosphérique)* 68, 5-14.

Schuhmacher M., Rodriguez-Larena M.C., Agramunt M.C., Diaz-Ferrero J., Domingo J.L., 2002. Environmental impact of a new hazardous waste incinerator in

Catalonia, Spain: PCDD/PCDF levels in herbage samples. *Chemosphere* 48, 187–193.

Schechter A., Birnbaum L., Ryan J., Constable J., 2006. Dioxins: An overview. *Environmental Research* 101, 419-428.

Schieweck R., Lorenz M., Giese R., Brockmann K., Benter T., Gab S., Schmitz O.J., 2008. Development of a multipurpose ion source for LC-MS and GC-API MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 1.

Smith L.L., Stallings D.L., Johnson J.L., 1984. Determination of part-per-trillion levels of polychlorinated dibenzo furans and dioxins in environmental samples. *Analytical Chemistry* 56, 1830-1842.

Soboleva E., Ambrus A., Jarju O., 2004. Estimation of uncertainty of analytical results based on multiple peaks. *Journal of Chromatography A* 1029, 161-166.

Steiner T., Kahr G., 2006. Overview about the comparison of the measurements of the automatic sampler “DioxinMonitoringSystem” to various manual sampling methods. *Organohalogen Compounds* 68, 1400-1401.

Stellman S.D., Stellman J.M., 2004. Exposure opportunity models for Agent Orange, dioxin, and other military herbicides used in Vietnam, 1961-1971. *Nature* 14, 354-362.

T

Tirler W., Voto G., Donegà M., Mair K., Caroleo M.T., Zappi A., 2011. Validation of a Long Term Sampling System for PCDD/F. *Organohalogen Compounds*, 73, 2180–2182.

U

UE 589/2014. REGLAMENTO (UE) Nº589/2014 DE LA COMISIÓN de 2 de junio de 2014 por el que se establecen métodos de muestreo y de análisis para el control de los niveles de dioxinas, PCB similares a las dioxinas y PCB no similares a las dioxinas en determinados productos alimenticios y por el que se deroga el Reglamento (UE) nº 252/2012. Diario Oficial de la Unión Europea. 3.6.2014, L164/18.

UE 709/2014. REGLAMENTO (UE) Nº709/2014 DE LA COMISIÓN de 20 de junio de 2014 por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 152/2009 en lo que respecta a la determinación de los contenidos de dioxinas y de bifenilos policlorados. Diario oficial de la Unión europea. 27.6.2014, L188/1.

UE Comunicació de la Comissió al Parlament Europeu, al Consell i al Comitè Econòmic i Social Europeu. Programa de treball anual de la Unió sobre normalització Europea per al 2015. Brusel·les, 30.7.2014. COM(2014) 500 Final.

UNE-EN ISO/IEC 17025, 2005. Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.

UNE-EN ISO 14956, 2003. Calidad del Aire. Evaluación de la aptitud de un procedimiento de medida por comparación con una incertidumbre de medida requerida.

UNEP Stockholm Convention Secretariat, 2007. Guidelines on Best Available Techniques and Provisional Guidance on Best Environmental Practices. Relevant to Article 5 and Annex c of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Geneva, Switzerland.

UNEP (United Nations Environment Programme), 1999. Dioxin and Furan Inventories – National and Regional Emissions of Dioxins and Furans. UNEP Chemicals, Geneva 100p. <http://chm.pops.int/Convention/ConventionText/tabid/2232/Default.aspx>

UNEP (United Nations Environment Programme), 2001. Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes.

http://chm.pops.int/portals/0/Repository/convention_text/unep-pops-cop-convtext-full.spanish.pdf

UNEP, 2013. Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs. January 2013. Dioxin and Furan Releases. Geneva, Switzerland

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2003. Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds. Part I, Volume 2: Properties, Environmental Levels, and Background Exposures. <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/nas-review/>

V

Van Bavel B., Abad E., 2008. Long-Term Worldwide QA/QC of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Environmental Samples. *Analytical Chemistry* 80, 3956–3964.

Van Bavel B., Geng D., Cherta L., Náchter-Mestre J., Portolés T., Ábalos M., Sauló J., Abad E., Dunstan J., Jones R., Kotz A., Winterhalter H., Malisch R., Traag W., Hagberg J., Jogsten I.E., Beltran J., Hernández F., 2015. Atmospheric-Pressure Chemical Ionization Tandem Mass Spectrometry (APGC/MS/MS) an Alternative to High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS) for the Determination of Dioxins. *Analytical Chemistry* 87(17), 9047-9053.

Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T., Brunström B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen F.X., Liem A.K., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F., Zacharewski T., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106, 775-792.

- Van den Berg M., Van Virgelen A., Birnbaum L., 2000. Consultation on assessment of the health risk of dioxins; re-evaluation of the tolerable daily intake (TDI): Executive Summary. *Food Additives & Contaminants* 17, 223-240.
- Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson RE, 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences* 93, 223-241.
- Van Larebeke N., Hens L., Schepens P., Covaci A., Bayens J., Everaert K., Bernheim J.L., Vlietinck R., De Poorter G., 2001. The Belgian PCB and dioxin incident of January–June 1999: exposure data and potential impact on health. *Environmental Health Perspectives* 109, 265–273.
- Van Leeuwen, S.P.J., de Boer, J., 2008. Advances in the gas chromatographic determination of persistent organic pollutants in the aquatic environment. *J. Chromatogr., A* 1186, 161–182.
- Vazquez-Roig P., Picó Y., 2015. Pressurized liquid extraction of organic contaminants in environmental and food samples. *Trends in Analytical Chemistry* 71, 55-64
- Vehlow J., 2015. Air pollution control systems in WtE units: An overview. *Waste Management* 37:58–74.
- Vicaretti M., D’Emilia G., Mosca S., Guerreiro E., Rotatori M., 2013. Evaluation of the measurement uncertainty in automated long-term sampling of PCDD/PCDFs. *Environ Sci Pollut Res.* 20, 8535-8545.
- Vicaretti M, Mosca S., Guerreiro E., Rotatori M., 2012. Long-term automated sampling of PCDD/PCDF flue gas: current status and critical issues. *Enviro Sci Pollut Res* 19, 1896-1907.

Vos J.G., Koeman J.H., Van der Maas H.C., Ten Oever de Braauw M.C., Vos R.H., 1970. Identification and toxicological evaluation of chlorinated dibenzofuran and chlorinated naphthalene in two commercial polychlorinated biphenyls. *Food and Cosmetics Toxicology* 8, 625-633.

W

Walorczyk, S., 2007. Development of a multi-residue screening method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography–triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1165, 200–212.

Waltisberg, J., 2001. Influence of the use of alternative fuels on the PCDD/PCDF emissions of dry cement kilns. In: Presentation to the International Conference on Dioxins and Waste, 1st and 2nd February 2001, Club Español de los Residuos.

Wang L., Hsi H., Chang J., Yang X., Chang-Chien G., Lee W., 2007. Influence of start-up on PCDD/F emission of incinerators. *Chemosphere* 67, 1346–1353.

Wang J.B.; Hung C.H.; Hung C.H.; Chang-Chien G.P., 2009. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran emissions from an industrial park clustered with metallurgical industries. *J. Hazard Mater.* 161, 800–807.

Wegiel M., Chrzaszcz R., Maslanka A., Grochowalski A., 2014. Study on the impact of industrial flue gases on the PCDD/Fs congener profile in ambient air. *Chemosphere* 114, 76-83.

Wiberg K., Sporning S., Haglund P., Björklund E., 2007. Selective Pressurized liquid extraction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls from food and feed samples. *Journal of Chromatography A* 1138, 55-64.

