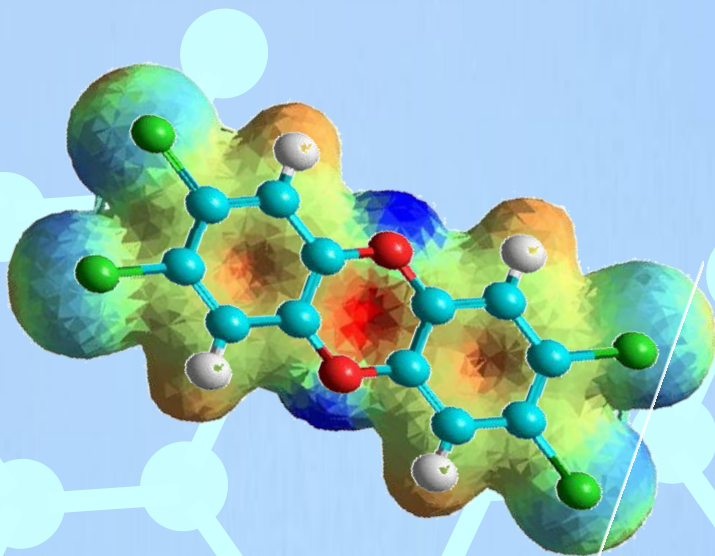


III REUNIÓN NACIONAL DE DIOXINAS, FURANOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES RELACIONADOS



Universidad de Cantabria
Santander, 30 de junio - 1 de julio de 2011

Organizan:



III REUNIÓN NACIONAL DE DIOXINAS, FURANOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES RELACIONADOS

Santander, 30 de junio y 1 de julio de 2011

LIBRO DE RESÚMENES

**III Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y Compuestos Orgánicos Persistentes
Relacionados**

EDICIÓN:

Daniel Gorri Cirella y Sonia Gómez Lavín

Servicios Científico-Técnicos de Investigación (SCTI). Universidad de Cantabria.

Edificio I+D+i, Planta -4. Plaza de la Ciencia s/n, 39005 Santander.

IMPRESIÓN Y ENCUADERNACIÓN:

Tratamiento Gráfico del Documento.

Edificio Interfacultativo, Facultad de Ciencias Económicas y Derecho. Universidad de Cantabria. Avda de los Castros s/n, Santander.

ISBN: 978-84-86116-35-4

Depósito Legal: SA-536-2011

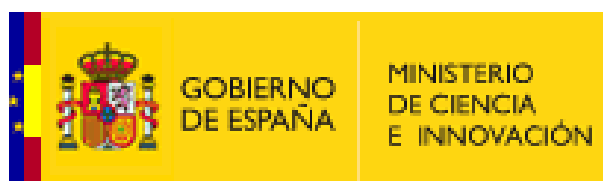
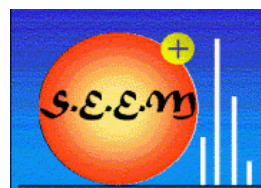
ORGANIZAN:



COLABORAN:



Agilent Technologies



Índice

	Página
Prefacio.....	1
Comité Organizador y Comité Científico.....	3
Programa científico.....	5
Conferencias plenarias.....	13
Key notes.....	25
Comunicaciones orales breves.....	43
Seminarios técnicos.....	79
Pósters.....	87

PREFACIO

El Comité Organizador, compuesto por los Servicios Científico-Técnicos de Investigación de la Universidad de Cantabria, en colaboración con el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la UC y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, les da la bienvenida a la **III Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y Compuestos Orgánicos Persistentes Relacionados**, que se celebra en Santander, durante los días 30 de Junio y 1 de Julio de 2011.

Las dioxinas y furanos, junto con los PCBs conforman los tipos de compuestos orgánicos persistentes (COPs) más importantes, a los que debe sumarse otros de creciente interés como los retardantes de llama bromados, compuestos perfluorados y parafinas cloradas de cadena corta. Debido a su toxicidad y persistencia despiertan un alto interés científico y social, a la vez que son temas de relevante interés en las políticas ambientales, industriales, alimentarias y de salud pública, lo que genera una necesidad de creación de conocimiento e intercambio entre los diferentes stake-holders a fin de conseguir una gestión adecuada y eficaz de los mismos.

El objetivo de esta reunión es facilitar el encuentro y difusión de los avances científicos-técnicos entre los diferentes grupos que realizan su actividad investigadora y analítica en el campo de la determinación de dioxinas y furanos, y en general, de COPs en España, y su interacción con los organismos de gestión ambiental y salud pública, así como la empresa privada.

La reunión se estructurará en las cuatro sesiones temáticas siguientes:

- *Formación, Fuentes e Inventarios*
- *Metodologías Analíticas y Control de la Calidad*
- *Distribución Global de los COPs. Casos de Estudio*
- *Alimentación Humana y Animal. Exposición Humana.*

En continuidad a las anteriores ediciones celebradas en Madrid (CSIC, 2001) y A Coruña (SAI, 2007), la III Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y Compuestos Orgánicos Persistentes Relacionados congrega en la Universidad de Cantabria a un número de participantes próximo al centenar y cuenta además, con la presencia de reconocidos expertos internacionales en temas que abarcan desde las nuevas metodologías analíticas hasta la gestión de las dioxinas en el marco del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), donde destaca la conferencia inaugural de Heidelore Fiedler. Sobre las actuaciones en materia de COPs a nivel nacional, María Dolores Hernando, dará la visión del Centro Nacional de Referencia de Compuestos Orgánicos Persistentes (CNR-COP). En materia de nuevas técnicas analíticas, se cuenta con la participación de Bert van Bavel, de la Universidad de Örebro y de Jef Focant, de la Universidad de Lieja, quien es además chairman de "DIOXIN 2011", y mostrarán una sinopsis de las técnicas de análisis empleadas tanto en biótica como en matrices abióticas, haciendo hincapié en las tendencias de futuro. Por otro lado, el maestro en la temática de las Dioxinas, el Profesor Josep Rivera, impartirá una conferencia sobre emisiones a la atmósfera. Finalmente, se debatirá en una mesa redonda sobre los distintos mecanismos de gestión de las dioxinas y de los COPs, desde un enfoque integral, donde la Jefa de Servicio de Contaminantes de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN), Ana López-Santacruz, la Jefa del Área de Coordinación Institucional, Ana García González y la Jefa del Área de Medio Ambiente Industrial, Carmen Canales, ambas pertenecientes al Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino discutirán las

actuaciones que se están llevando a cabo en España en el ámbito de las políticas ambiental y de seguridad alimentaria.

Además de las conferencias plenarias, en cada una de las cuatro sesiones temáticas se han seleccionado 2 resúmenes para ser presentados como comunicaciones orales tipo “Key Note” de una duración de 20 minutos. Con el objetivo de dar la posibilidad de presentar los resultados a mayor número de participantes, se han seleccionado 16 comunicaciones para ser presentadas en 5 sesiones diferentes en forma de póster y oral de 5 minutos de presentación seguidas de un debate de 15 minutos. En total, 34 comunicaciones serán presentadas en forma de póster, y hay además 3 seminarios técnicos impartidos por los colaboradores: Agilent Technologies, Thermo Fisher Scientific y Waters.

No se podría dejar de mencionar a las distintas empresas relacionadas con la temática de la reunión, sociedades y a las instituciones que han financiado parte de este evento científico, que a pesar de las circunstancias de crisis económica han demostrado su generosidad ayudando a que la celebración de esta reunión sea posible. Agradecer en primer lugar a los colaboradores Agilent Technologies, Thermo Fisher Scientific, Waters, Techno Spec, SEEM (Sociedad Española de Espectrometría de Masas), y SECyTA (Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines), así como el patrocinio del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) por la concesión de la ayuda CTM2010-12163-E y al Vicerrectorado de Investigación y Transferencia del Conocimiento de la Universidad de Cantabria por la concesión de una ayuda específica para este evento.

Os deseamos a todos los que asistís a esta Reunión Nacional de Dioxinas, una estancia agradable y provechosa en Santander.

El Comité Organizador.

COMITÉS

COMITÉ ORGANIZADOR

Gorri Cirella, Daniel - Dpto. Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, Santander

Torres Jiménez, Rafael – Servicios Científico-Técnicos de Investigación, Universidad de Cantabria, Santander

Gómez Lavín, Sonia - Servicios Científico-Técnicos de Investigación, Universidad de Cantabria, Santander

Hernández Manrique, David - Servicios Científico-Técnicos de Investigación, Universidad de Cantabria, Santander

Fernández Olmo, Ignacio - Dpto. Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, Santander

San Román San Emeterio, María Fresneda - Dpto. Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, Santander

Vallejo Montes, Marta - Dpto. Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, Santander

Abad Holgado, Esteban - Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua - CSIC, Barcelona

Rivera Aranda, Josep - Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua - CSIC, Barcelona

Ábalos Navarro, Manuela - Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua - CSIC, Barcelona

González Carlos, María José – Instituto de Química Orgánica General - CSIC, Madrid

Jiménez Luque, Begoña - Instituto de Química Orgánica General - CSIC, Madrid

COMITÉ CIENTÍFICO

Abad Holgado, Esteban - *IDAEA-CSIC, Barcelona*

Ábalos Navarro, Manuela - *IDAEA-CSIC, Barcelona*

Barceló Culleres, Damià - *IDAEA-CSIC, Barcelona*

Caixach i Gamisans, Josep - *IDAEA-CSIC, Barcelona*

Conesa Ferrer, Juan Antonio - *Universidad de Alicante, Alicante*

Fernández Martínez, Gerardo – *SAI, Universidad A Coruña, A Coruña*

Fernández-Villarrenaga Martín, Verónica – *SAI, Universidad A Coruña, A Coruña*

Fiedler, Heidelore – *UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland*

Focant, Jean-François - *University of Liege-CART, Belgium*

González Carlos, María José - *IQOG-CSIC, Madrid*

Grimalt Obrador, Joan - *IDAEA-CSIC, Barcelona*

Hernando Guil, María Dolores – *CNRCOP, Madrid*

Irabien Gullías, José Ángel - *Universidad de Cantabria, Cantabria*

Jiménez Luque, Begoña - *IQOG-CSIC, Madrid*

Rivera Aranda, Josep - *IDAEA-CSIC, Barcelona*

Santos Vicente, Francisco Javier - *Universidad de Barcelona, Barcelona*

Van Bavel, Bert - *MTM Research Centre, Örebro University, Sweden*

Vicente Estévez, Francisca – *Universidad del País Vasco, Leioa*

PROGRAMA CIENTÍFICO

Jueves 30 de Junio de 2011

8.30 h **Recogida de documentación**

9.00 h **Acto de Bienvenida**

SESIÓN 1: FORMACIÓN, FUENTES E INVENTARIOS

Moderadores: Prof. Juan Conesa, Dra. María Fresnedo San Román

9.20 h **L1: Assessment of national PCDD/PCDF inventories at global level.**

Heideldore Fiedler, UNEP Chemicals Branch, Switzerland

10.00 h **K1: UNEP–Proyecto de capacitación científica para la implementación del programa global del monitoreo (GMP) de contaminantes orgánicos persistentes (COP) bajo el auspicio del Convenio de Estocolmo**

Esteban Abad, ID/EA –CSIC

10.20 h **K2: Pollutant formation and emissions from cement kiln stack using a solid recovered fuel from municipal solid waste**

Juan Antonio Conesa, Universidad Alicante

10.40 h **PAUSA CAFÉ**

11.10 h **La determinación cuantitativa de Dioxinas, Furanos y DL-PCBs en las emisiones a la atmósfera. Captaciones en continuo.**

Josep Rivera, ID/EA -CSIC

11.40 h **E1: Dioxin incidents: Integrated screening and confirmation analysis for increased productivity and speed**

Dirk Krumwiede, Thermo Fisher Scientific

12.00 h **Sesión Orales 1**

O1: Determinación en semi-continuo de dioxinas y furanos procedentes de fuentes de emisión estacionarias: validación de la metodología

Joan Rivera Austrui, ID/EA -CSIC

O2: Formación de CIPhs, CIBzs y PCDDs/Fs durante la descomposición térmica pirolítica y oxidativa del PVC

Mar Edo, Universidad de Alicante

O3: Análisis de los contaminantes generados en la descomposición térmica de un retardante de llama bromado: TetraBromoBisfenol A

Nuria Ortuño, Universidad Alicante

12.30 h

Sesión Orales 2

O4: Degradación térmica a bajas temperaturas de las PCDDs/Fs de un suelo contaminado, empleando nanopartículas de hierro y óxido de calcio

Julia Moltó, Universidad Alicante

O5: Análisis de PCDD/Fs en las emisiones de un vehículo diésel y un grupo electrógeno

María Dolores Rey, Universidad Alicante

O6: Formación enzimática de PCDD/Fs en el compostaje de lodos

María Muñoz, Universidad Alicante

13.00 h

E2: Waters, Recientes desarrollos en el análisis de Compuestos Orgánicos Persistentes y Contaminantes Emergentes.

Miguel Ángel Cortés, Waters.

13.20 h

COMIDA

SESIÓN 2: METODOLOGÍAS ANALÍTICAS Y CONTROL DE CALIDAD

Moderadores: Dr. Esteban Abad, Dr. Daniel Gorri

15.10 h

L2: Dioxin analysis, past and future

Bert van Bavel, MTM Research Centre, Örebro University, Sweden

15.50 h

E3: Determination of Dioxin-Like and Non-Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyl Congeners in Foodstuffs and Animal Feed Using the Agilent 7000 Triple Quadrupole GC/MS System

José Juan Rivero, Agilent Technologies.

16.10 h

PAUSA CAFÉ – SESIÓN DE PÓSTERS

- 17.00 h** **K3: PBDEs: Estado del arte analítico y balance de resultados**
Arantxa Bartolomé, IDÆA -CSIC
- 17.20 h** **K4: Strategies for the quantitative analysis of chlorinated paraffins in environmental and biota samples by gas chromatography-negative ion chemical ionization-mass spectrometry**
Francisco Javier Santos, Universidad Barcelona
- 17.40 h** **Fin de la jornada**
- 20.00 h** **Cena de la reunión**

SESIÓN DE PÓSTERS

P1: Descomposición térmica de teléfonos móviles

Silvia Egea, Universidad Alicante

P2: Desarrollo de un método analítico para la determinación de Norbornenos Halogenados mediante GC-MS

Enrique Barón, IDÆA -CSIC

P3: Creación en la Universidad de Oviedo de una Unidad de Análisis de dioxinas y dibenzofuranos

Beatriz Gutiérrez, Universidad de Oviedo

P4: Background PCDD/Fs and PCBs levels in sediments from the Spanish Northern Atlantic Coast.

Sonia Gómez, Universidad Cantabria

P5: ¿La aplicación de residuos como enmienda orgánica en suelos agrícolas es una práctica segura?

Paloma Sanz Chichón, CIEMAT

Presenta: María Ángeles Martínez Calvo

P6: Comparativa entre los niveles de PCBs y HAPs en el material particulado de un medio urbano y rural en Cantabria (España).

Axel Arruti, Universidad de Cantabria

P7: Determinación de compuestos perfluorados en agua de río

Irene Navarro, CIEMAT

Presenta: María Ángeles Martínez Calvo

P8: Evaluación de las tasas de muestreo (R) empleadas para estimar la concentración de COP en aire utilizando muestreadores pasivos

Elena Alonso, CIEMAT

Presenta: Adrián de la Torre

P9: Environmental levels of priority PAHs – Review of Spanish monitoring studies.

Ana Sánchez, CNRCOP

P10: Determination of the atmospheric deposition of some regulated and unregulated POPs from standardized samples.

Mariano Puente, Universidad de Cantabria

P11: Niveles de HAPs en zonas afectadas por planes locales de calidad del aire motivados por superaciones diarias de PM10

Sara Ruiz, Universidad de Cantabria

P12: Determinación de PCBs similares a dioxinas e indicadores en aguas de mar mediante HRC-HRMS

Estefanía Concha, Universidad A Coruña

P13: Air concentrations of PBDEs in Spain. Preliminary results of the Spanish monitoring programme on POPs under the Stockholm Convention.

Begoña Jiménez, IQOG-CSIC

P14: Determination of PCDD/Fs in the leachates of a municipal wastes landfill.

Marta Vallejo, Universidad de Cantabria

P15: Screening dioxins and furans (PCDDs / PCDFs) in various foodstuffs using a Tandem Quadrupole GC-MS/MS Instrument

José Juan Rivero, Agilent Technologies Spain

P16: PCDD/Fs y DI-PCBs en muestras de suero humano. Posible relación con endometriosis

Jordi Parera, IDAEA-CSIC

P17: Triple Quad GCMS as a technique for PCDD, PCDF and DL-PCB determination in milk

Dirk Krumwiede, Thermo Fisher Scientific

P18: Instrument performance standards: a new concept for fast routine performance checks and method development in GC/MS analysis of dioxins and furans.

Dirk Krumwiede, Thermo Fisher Scientific

Viernes 1 de Julio de 2011

SESIÓN 3: ALIMENTACIÓN HUMANA Y ANIMAL. EXPOSICIÓN HUMANA

Moderadores: Prof. María José González, Dr. Gerardo Fernández Martínez

- 8.30 h** **L3: A Journey in the Analytical Chemistry of Dioxins.**
Jef Focant, University of Liege-CART, Belgium
- 9.10 h** **K5: Polybromodiphenyl ethers in mothers and their newborns from a non occupationally exposed populations in Spain**
Joan O. Grimalt, ID/EA -CSIC
- 9.30 h** **K6: Estudio sobre los niveles de contaminantes orgánicos persistentes (POPs) en diferentes especies de pescado comercializados en España. Relación entre las concentraciones de sustancias fluoradas y las de otras familias de compuestos.**
Manuela Ábalos, ID/EA -CSIC
- 9.50 h** **Sesión Orales 3**
- O7: Evolución de PCDD/Fs y dioxin-like PCBs en población general adulta cercana a una incineradora**
Miren Begoña Zubero, Hospital de Cruces, Vizcaya
- O8: Human exposure to polybrominated diphenyl ethers associated with consumption of fish and seafood marketed in the Region of Valencia (Spain).**
Vicente Yusá, Centro Superior de Investigación en Salud Pública, Generalitat Valenciana
- O9: Removal of PFOA and PFOS along a drinking water treatment plant**
Cintia Flores, ID/EA -CSIC
- O10: Levels of PCDD/Fs and DL-PCBs in placenta from general population in Spain.**
Jordi Parera, ID/EA -CSIC
- 10.20 h** **PAUSA CAFÉ**

SESIÓN 4: DISTRIBUCIÓN GLOBAL DE LOS COPs. CASOS DE ESTUDIO

Moderadores: Dra. Begoña Jiménez, Dr. Ignacio Fernández

10.50 h L4: POPs management in Spain: National Reference Centre (CNR COP)

María Dolores Hernando Guil, CNRCOP

11.30 h K7: Decloranes y compuestos relacionados en lodos de depuradora españoles

Adrián de la Torre, CIEMAT

11.50 h K8: Persistent organic pollutants in snowpack from remote areas of Europe

Pilar Fernández, ID/EA -CSIC

12.10 h MESA REDONDA:

Ana López-Santacruz Serraller

Jefa de Servicio de Gestión de Contaminantes. Subdirección General de Gestión de Riesgos Alimentarios.

AGENCIA ESPAÑOLA DE SEGURIDAD ALIMENTARIA Y NUTRICIÓN.
MINISTERIO DE SANIDAD, POLÍTICA SOCIAL E IGUALDAD.

Carmen Canales Canales

Jefa del área de medio ambiente industrial. Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial.

MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y MEDIO RURAL Y MARINO.

Ana García González

Jefa de Área de Coordinación Institucional. Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial

MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y MEDIO RURAL Y MARINO

13.40 h COMIDA

15.20 h Sesión Orales 4

O11: PBDEs in atmospheric bulk deposition of remote high mountains lakes of Europe

Lourdes Arellano, ID/EA -CSIC

O12: Altitudinal distributions of BDE-209 and other polybromodiphenyl ethers in high mountain lakes

Joan O. Grimalt, IDAEA-CSIC

O13: Occurrence of POPs in seagull eggs from Spanish National or Natural Parks

Joana Vicente, IDAEA-CSIC

15.50 h Sesión Orales 5

O14: Concentration levels and profiles of PCBs and PBDEs in leatherback turtle (*Dermochelys coriacea*) eggs

Belén Gomara Moreno, IQOG-CSIC

O15: Monitoring of PCDD/Fs and non-ortho PCBS in air based on passive air samplers. Preliminary results of the Spanish monitoring programme on POPs under the Stockholm convention.

Juan Muñoz Arnanz, IQOG-CSIC

O16: Niveles de dioxinas en cenizas de incendios forestales

Verónica Fernández González, Universidad A Coruña

16.20 h ACTO DE CLAUSURA

Códigos utilizados:

L: Presentación plenaria (40 min)

E: Presentación de patrocinador (20 min)

K: Key-note (20 min)

O: Póster + presentación oral breve (5 min)

Conferencias Plenarias

A JOURNEY IN THE ANALYTICAL CHEMISTRY OF DIOXINS

Focant JF

CART, Organic and Biological Analytical Chemistry, Mass Spectrometry Laboratory, Chemistry Department, University of Liège, Allée de la Chimie 3, B-6c Sart-Tilman, B-4000 Liège, Belgium.
(JF.Focant@ulg.ac.be)

The 'Quest for the Holy Grail' in the 'dioxin' analysis area is dedicated to the development of reliable procedures that can offer congener-specific results on a short time scale, at a low cost, while avoiding down time issues. Such a procedure obviously has to fulfil strict QA/QC requirements such as the ones listed in Eurachem analytical guidelines and EU or other Directives, but also has to comply with ISO17025 and/or GLP procedures. Each part of such a procedure, namely extraction, clean-up, fractionation, chromatographic separation, and physico-chemical (or biological) measurement, has to be fine tuned to its optimum capabilities.

Whatever the measurement method used, either physico-chemical or biological, the sensitivity has to be at the parts-per-quadrillion (ppq, 10^{-15}) level. This represents an extreme case of ultra-trace analysis and a real challenge in terms of analytical chemistry. Large sample sizes have to be processed and extremely large amounts of matrix-related interferences have to be removed before one can even think about measurement.

Extraction and clean-up procedures can be automated and coupled to a certain extend but the global approach remains time and resource consuming. Automated solid-liquid adsorption chromatographic separations are often used to ensure high sample throughput, but also fractionation into sub-analyte groups that fit the peak capacity of the chromatographic instrument used for congener separation.

Next to the reference gas chromatography (GC) electron impact (EI) isotope dilution (ID) high resolution mass spectrometry (HRMS), other GC-MS methodologies are available. They exhibit some limitations but can also offer alternative solutions that found specific areas of application.

The presentation will highlight various aspects of some recent investigations of alternative methods such as comprehensive GC (GCxGC) using various types of MS analyzers for the measurement of dioxins, PCBs, OCPs, and PBDEs in biological matrices.

POPS MANAGEMENT IN SPAIN: NATIONAL REFERENCE CENTRE (CNR COP)

Hernando MD¹, Vaquero JJ², García E^{3,4}, Navas JM⁵

¹ National Reference Centre on Persistent Organic Pollutants – CNRCOP- Parque Científico-Tecnológico, University of Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid, Spain; ²Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid, Spain; ³Department of Analytical Chemistry and Engineering Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid, Spain; ⁴IMDEA Water Foundation, Alcalá de Henares, Madrid, Spain; ⁵Department of Environment, Spanish National Institute for Agricultural and Food Research and Technology (INIA), Madrid, Spain.

e-mail address: mdhernando@cnrcop.es

Abstract

The implementation of the Stockholm Convention and the European Union Regulation (EC) 850/2004 in Spain constituted an opportunity to create a clear containing and participatory system for POPs. The National Implementation Plan (NIP) is integrated in a set of measures pointed towards a sustainable development promoted by the government and involving all key stakeholders, to encourage a consistent and coordinated approach, which will allow the achievement of a high level protection of the human health and the environment, as well as to fulfil our international obligations with the Stockholm Convention. Work programme of the CNRCOP includes as main tasks, activities to increase awareness on POPs, their control measures or supporting domestic actions and the development of two POPs databases by the collection of information on: i) whole life-cycle of POPs intentionally produced and strategies for unintentional production of POPs, and ii) levels of POPs in humans, food and environmental compartments in Spain. The scope on monitoring for new and candidates POPs is to undertake the compilation of information on the analysis, capacity, monitoring data and to identify gaps, needs and priorities.

ASSESSMENT OF NATIONAL PCDD/PCDF INVENTORIES AT GLOBAL LEVEL

Fiedler H.

United Nations Environment Programme (UNEP), Division of Technology, Industry and Economics, Chemicals Branch, chemin des Anémones 11-13, CH-1219 Châtelaine (GE), Switzerland; E-mail: heidlore.fiedler@unep.org

Introduction

Presently, the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) has 173 Parties¹. Article 5 of the Convention addresses provisions related unintentionally generated POPs that are listed in Annex C as follows: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), polychlorinated dibenzofurans (PCDF), polychlorinated biphenyls (PCB), hexachlorobenzene (HCB), and pentachlorobenzene (PeCBz). Parties are required to²:

- Identify, characterize, quantify and prioritize sources of releases of Annex C chemicals
- Develop strategies with timelines and goals to minimize these releases (action plans under the NIP)
- Evaluate effectiveness of these strategies and report such reviews in reports submitted pursuant to Article 15

The updating of inventories is required by both Article 5 and Article 7. In order to assist countries, UNEP has developed the Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases³ when developing their inventories. The Toolkit prescribes a 5-vector approach where releases to air, water, land, products, and residues are identified and quantified. This matrix has recently been endorsed at the Fifth Conference of the Parties to the Stockholm Convention.

Materials and Methods

There are two principal methods to develop PDD/PDF release inventories: 1. Application of the UNEP Toolkit methodology whereby, release inventories were developed and results were reported using the UNEP Toolkit methodology; i.e., presenting emission data according to ten main source categories and five release vectors. 2. Report PCDD/PCDF releases based on national formats and largely based on measured national data. A third approach applies the CORINAIR approach under the Aarhus POPs Protocol under the Geneva Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP) Convention⁴.

Results

A UNEP report from 1999 showed that PCDD/PCDF emissions from 15 developed countries resulted in ca. 10,500 g TEQ per year⁵. The emissions were predominantly to air. In 2007, a compilation of 20 developed country inventories made with own national data resulted in ca. 14,700 g TEQ per year to air and ca. 16,500 g TEQ per year in total. The difference of only 2,000 g TEQ between emissions to air and total releases shows that there is still an emphasis on air emissions only.

Results of inventories made with the UNEP Toolkit from 62 (most) developing countries and covering 2.6 billion population in these countries gave ca. 22,700 g TEQ per year to air and ca. 48,500 g TEQ per year in total. From Table 1 it can be seen that releases to water (2%) are

minor whereas air (47%) dominates over residues (29%).

Table 1: Releases of PCDD/PCDF (g TEQ per year) from 62 countries

Release vector	Air	Water	Land	Product	Residue
g TEQ ^{yr⁻¹}	22,700	1,130	5,860	4,880	13,900
% per vector	47%	2%	10%	12%	29%
Grand total (status Dec 2010)	48,500				

Within the releases to air, category 6 (= open burning of biomass and waste = 61%) has the largest share to the overall air emissions. Second most important source category is waste incineration (category 1 = 12%) followed by energy conversion and use (category 3 = 7%).

Within the scope of the Stockholm Convention the practical implementation basis is that the PCDD/PCDF formation is accompanied by formation and releases of other unintentional POPs. Further, it is assumed that their formation and release can be minimized or eliminated by the same measures used to minimize or eliminate PCDD and PCDF, therefore, Parties do not need to compile full inventories of unintentional HCB, PCB and PeCBz releases. The focus should be on PCDD and PCDF as indicative of the presence of other unintentional POPs to identify and prioritize sources of ALL unintentional POPs and for implementing control and reduction measures.

According to the 5-year progress reports in the dioxin action plan, for most Parties, the second round of reporting is due within the NIP update. At COP5, for some source categories new emission factors have been endorsed. Especially for category 6 – open burning – the new emission factors are smaller than the previous ones. Therefore, it can be assumed that the second round of dioxin/furan inventories will have lower contributions from these activities. The overall goal is that more parties will use the Toolkit methodology for reporting of their national results to make them comparable and allow for trend analysis to demonstrate progress in release reduction according to Article 5 of the Convention.

References

- ¹ UNEP: <http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/tabid/252/language/en-US/Default.aspx>
- ² UNEP: <http://chm.pops.int/Convention/tabid/54/language/en-US/Default.aspx>
- ³ UNEP (2005): Standardised Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. UNEP, Geneva, Switzerland. http://www.chem.unep.ch/pops/pcdd_activities/toolkit/default.htm and updated emission factors according to COP.5/11
- ⁴ UNECE POPs Protocol: http://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.htm
- ⁵ UNEP (1999): National and Regional Dioxin Inventories http://www.chem.unep.ch/Pops/pcdd_activities/inventories/difurpt.pdf

THE HISTORY AND FUTURE OF DIOXIN ANALYSIS

Bert van Bavel
 MTM Research Center
 School of Science and Technology
 Örebro University

Bert.vanBavel@oru.se

It is hard to imagine that the first analysis of dioxins or more correct the effects of dioxins were already performed in the early 1940s. These tests were however non specific and it was however not until the 1960s before the first analytical work on GC was performed followed by the first GC/MS analysis in 1964. However this analysis was non specific and not able to distinguish the different isomers but 2,3,7,8-TCDD could be detected in commercial 2,4,5-T formulations. In the late 1970s, and early 1980s the development of more advanced clean up using HPLC fractionation or active carbon columns opened the way for isomer specific analysis. In the 1990s standard methods were developed by among other the US-EPA and method 1613. These methods were based on high resolution GC/MS systems to measure the target compounds and assure the best specificity and sensitivity. After the development of the standards methods the focus in recent years has been on automation of the three stage sample extraction and clean up and several automated systems have been successfully developed. Although Soxhlet is still by far the most used extraction technique, accelerated solvent extraction (ASE or PLE) is used more and more for solid samples. For water based samples including human blood solid phase extraction (SPE) is often used. Although for supercritical fluid have been used for the combined extraction and clean this technique has not been used routinely. Most laboratories use 'in house' clean up columns packing the open columns with absorbent in the laboratory. A more standardised approach can be achieved by using custom made SPE columns and preliminary results show a large potential to use SPE for dioxin clean up.

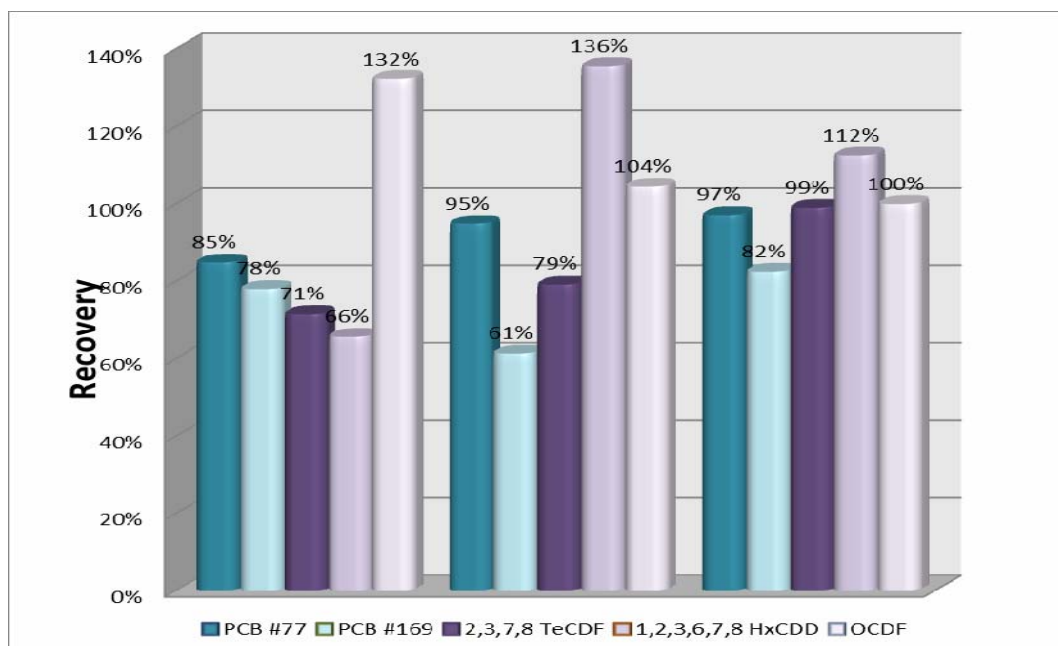


Figure 1. Preliminary test of carbon SPE, 13C recovery of a three whale samples.

Another future development is to integrate the GC injection moment with a clean up option. The development of large volume injection (PTV) has made it possible to inject larger volumes. This can be utilised to incorporate a clean-up step in the during injection using micro injection using packed syringes (MEPS). For example the carbon column separation of the planar from the non-planar compounds might be achieved using custom designed MEPS. An example of a MEPS elution profile using PX-21 carbon is given in figure 2.

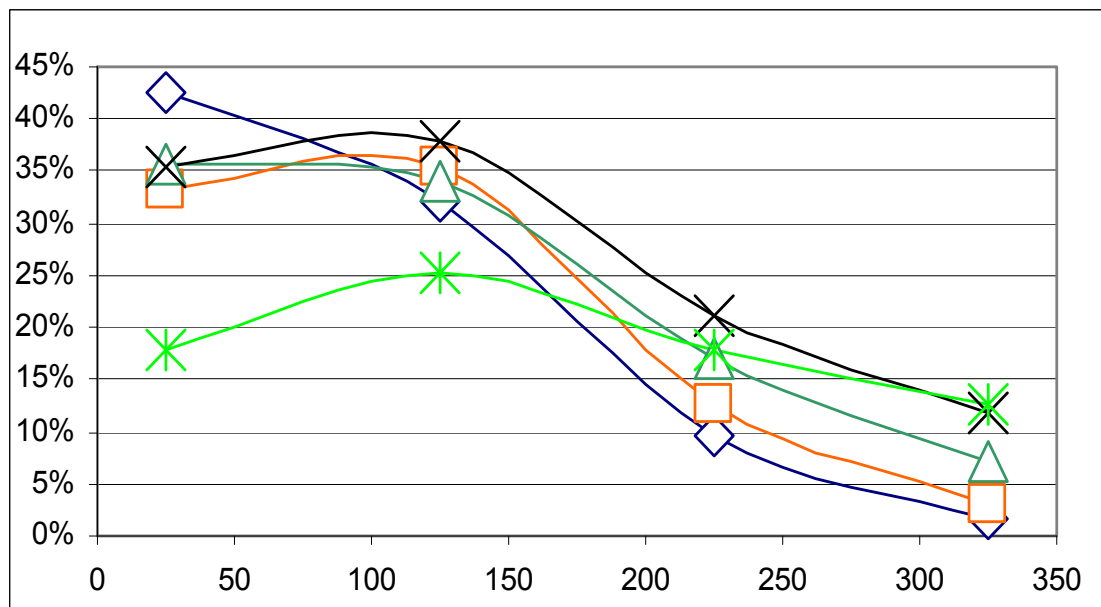


Figure 2. Elution profiles of 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD and OCDD using PX-21 carbon MEPS, planar fraction total volume 325 μ L.

Refining the micro clean up the usage of molecular imprinting polymers is not far away and special designed polymers specifically binding to dioxins are not far away. It will however be an economical issue if this is feasible to be used for routine sample clean up or extraction.

Acknowledgements

François Lequien, Barthélémy Maillard (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes) for assisting with the experiments, Naza Latifoufard (SGE), Börje Sellergren (MIPs Technologies), Keith Worral, Jim Willis, Kevin Jenkins (Waters) for making the different techniques and materials available.

LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE DIOXINAS, FURANOS Y DL-PCBS EN LAS EMISIONES A LA ATMÓSFERA. CAPTACIONES EN CONTINUO

Josep Rivera

Laboratorio de Dioxinas, IDAEA-CSIC

Resumen

El interés por los eventuales efectos perjudiciales de la presencia de Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) en el Medio Ambiente llevado a la puesta en marcha fr estudios en el marco de acuerdos internacionales entre los que destaca el Convenio de Estocolmo, suscrito por España el año 2001. La necesaria realización de Inventarios de los compuestos incluidos en el Convenio se concreta en el registro PRTR (siglas de Pollutant Release and Transfer Register)

El 17 de Diciembre de 2010 se publica la Directiva 2010/75/UE “sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación)”, y en diferentes Artículos y Anexos se describen los tipos de instalaciones, las listas de sustancias contaminantes y los métodos de monitorización de estas emisiones.

Uno de los Grupos de compuestos al que se dedica una atención continuada, desde que fueron identificados en 1977 por Otto Hutzinger y Kees Olie, está formado por las Dioxinas (policloro dibenzo-p-dioxinas o PCDDs), los Furanos (PCDFs) y los Policloro bifenilos Similares a Dioxinas (PCBs-DL).

No es hasta el año 1996 que se aprueba la Norma Europea EN-1948:1996 sobre Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración másica de PCDD/PCDF y PCB similares a dioxinas. Partes 1,2 y 3: Muestreo, extracción y purificación e identificación y cuantificación. Esta Norma es redactada en el seno del Comité Europeo de Normalización (CEN) a instancias de la Comisión Europea (DG XI) y la European Free Trade Association en 1994 (mandato BC/EN/91/92) al CEN.

La Norma describe las metodologías analíticas que se han de emplear en la determinación de PCDDs/PCDFs y los ensayos realizados para validar dichos protocolos, cubriendo con ello los requisitos esenciales de la Directiva Europea 94/67/EG sobre incineración de residuos peligrosos.

Se aprueba en el año 2006 una revisión de esta Norma, y, en el año 2007 se aprueba una Parte 4: Muestreo y análisis de PCB Similares a Dioxinas:

Cuando se publica la Norma el año 1996, en su punto :6.2 se anuncia:

Requerimiento mínimo para el muestreo:

c) Tiempo máximo de muestreo 8 horas.

En la Revisión del año 2007, en el Prólogo de la parte 1 de indica:

Requisitos para el muestreo:

12 Se elimina el tiempo máximo de muestreo de 8 horas.

Con ello se abre la posibilidad de contemplar captaciones de más de 8 horas, y aún de días y semanas. Ello abre la puerta desde el año 2008 a la preparación del borrador de la parte 5 de la Norma con el título:

Part 5: Long term sampling of PCDD/F and dioxin-like PCBs.

Sin embargo la Directiva que hemos mencionado al principio: Directiva 2010/75/UE, sigue limitando el tiempo máximo de captación a ocho horas.

Artículo 48 de la Directiva 2010/75/UE

Monitorización de las emisiones

5. En cuanto se disponga en la Unión de técnicas de medición adecuadas, la Comisión fijará, mediante actos delegados adoptados con arreglo al artículo 76 y de conformidad las condiciones establecidas en los artículos 77 y 78, la fecha a partir de la cual habrán de efectuarse mediciones en continuo de las emisiones a la atmósfera de metales pesados y dioxinas y furanos.

3.4. C: valores límite de emisión totales (ng/Nm³) para dioxinas y furanos expresados como valor medio medido a lo largo de un período de muestreo de un mínimo de 6 minutos y un máximo de 8 horas (contenido de O₂ 6 % para los combustibles sólidos y 3 % para los combustibles líquidos).

Sustancia contaminante	C
Dioxinas y furanos	0,1

Consideraciones

Es bien conocida la preocupación que generan las actividades industriales que comportan la eventual emisión de compuestos potencialmente perjudiciales para la salud humana (como es el caso de las dioxinas).

En el caso de la presencia de dioxinas (como miembro genérico de la familia de compuestos orgánicos persistentes) en los alimentos, la UE actuó de una manera muy enérgica, especialmente después del caso de contaminación de alimentos en 1999, que se conoció como “la crisis de los pollos belgas”. Se publicaron diferentes Directivas que limitaban los máximos admitidos en cada alimento, con una inclusión posterior de los PCB-DL, y después de un extenso trabajo de inventarios e ingesta en población, se han publicado las disposiciones legales indicando no sólo los niveles máximos pero también los niveles objetivo a los que hay que tender.

En el mundo industrial no parece que las disposiciones legales permitan un avance tan rápido, puesto que existen serias dudas sobre la robustez de los inventarios de emisiones a la atmósfera, en cuanto a cantidades totales emitidas, puesto que parecen poco correlacionables los resultados que se obtienen actualmente en los inventarios de emisiones de actividades industriales con un proceso inestable.

En el informe: **Preparatory work for new dioxin measurement requirements for the European metal industry**

Final Report

Reference ENV.G.2/ATA/2004/0070

Publicado por el Departamento de Medio Ambiente de la UE, se hace énfasis en la importancia constatada sobre diferentes causas de desviación que conducen a resultados diferentes de la realidad en los resultados aportados al inventario por este tipo de industrias:

Relative standard deviation of dioxin emissions

The relative standard deviation is an aggregated value for two types of uncertainties:

- The variation of emissions with time, due to process instability
- The uncertainty about the measured value

Y recomienda en su informe: **Long-term and on-line measurements**

As soon as appropriate measurement techniques are available within the Community, EC shall decide in accordance with Article 17 of 2000/76/EC2 the date from which continuous measurements of air emission limit values for PCDDs/PCDFs shall be carried out.

Sin embargo, algunos países en la UE, deciden no esperar a la finalización del largo proceso de finalización de la Norma por parte del CEN, y al lento calendario de la incorporación de la utilización preferencial de las captaciones de largo período para la obtención de cierto tipo de información, y, notablemente para los datos EPER que se están obteniendo.

Se comentará, en la medida del tiempo disponible, la posición sobre la utilización de captadores en continuo en diferentes países en Europa.

Key Notes

UNEP - PROYECTO DE CAPACITACIÓN CIENTÍFICA PARA LA IMPLEMENTACIÓN DEL PROGRAMA GLOBAL DE MONITOREO (GMP) DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES (COP) BAJO EL AUSPICIO DEL CONVENIO DE ESTOCOLMO

Martrat M.G.¹, Ábalos M.¹, Fiedler H.², Abad E.¹

¹Laboratorio de Dioxinas, Dpto. Química Ambiental, IDÆA-CSIC, Barcelona. ²UNEP Chemicals Branco.

e-mail: esteban.abad@idaea.csic.es

e-mail: heidelore.fiedler@unep.org

Introducción

El Convenio de Estocolmo sobre compuestos orgánicos persistentes (COP)¹ entró en vigencia en mayo de 2004. El objetivo del Convenio es la de proteger la salud humana y el medio ambiente de los COP reduciendo o eliminando su emisión al medio ambiente². El artículo 16 del Convenio de Estocolmo establece la necesidad de implementar un Programa de vigilancia mundial (GMP)³ de COP. Con el objeto que determinados países que han ratificado dicho Convenio puedan atender este compromiso, el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) está llevando a cabo diferentes Proyectos de Entrenamiento, Creación de Capacidad y Cooperación Científica en países en vías de desarrollo pertenecientes a las regiones de América Latina y el Caribe, Asia y África.

El Laboratorio de Dioxinas del Departamento de Química Ambiental del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDÆA) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en Barcelona, colabora activamente con el PNUMA en la implementación del Programa de Monitoreo (GMP) de los COP incluidos en el Convenio de Estocolmo.

En síntesis, la colaboración incluye cuatro líneas de actuación bien diferenciadas:

1. Inspecciones in situ, llevadas a cabo con el fin de evaluar y detectar las fortalezas y debilidades de los diferentes laboratorios que participan en la red de Monitoreo de COP de los países participantes en el Proyecto.
2. Realización Talleres de Entrenamiento y Creación de Capacidad in situ para complementar los conocimientos técnicos para el análisis de COP en los diferentes laboratorios que forman parte de la red de Monitoreo de los países participantes en el Proyecto.
3. Colaboración en el suministro de materiales y consumibles necesarios para poder llevar a cabo los análisis de COP en los diferentes laboratorios que forman parte de la red de Monitoreo de los países participantes en el Proyecto.
4. Complementar analíticamente aquellos aspectos que no pudieran ser abordados por los países participantes en el Proyecto por falta de recursos. Por ejemplo, el análisis de dioxinas y furanos. Este tipo de ensayos serían realizados por el CSIC en aquellos países que no dispusieran de la capacidad o los medios adecuados para llevarlos a cabo.

Es por este motivo que inicialmente se organizó un programa de capacitación de los diferentes países participantes (Figura 1). En la Tabla 1 se muestran los Países donde se realizaron los entrenamientos, fechas, profesores e instituciones donde se llevaron a cabo.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a la Sra. Virginia Vidal y al Sr. Enrique Villamore del CPRAC su inestimable participación en el proyecto y a la Sra. Nuria Soto (IDAEA-CSIC) por su valiosa ayuda. Finalmente agradecer la inestimable ayuda del Centro Coordinador Convenio Basilea-Centro Regional Convenio de Estocolmo para América Latina y Caribe

Referencias

1. Environmental Health Series No 34 (1989): Levels of PCBs, PCDDs, and PCDFs in breast milk, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
2. United Nations Environment Programme (UNEP), 2001. Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs), Text and Annexes (<http://chm.pops.int>)
3. United Nations Environment Programme (UNEP), 2007. Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants. Preliminary version, February 2007.



Figura 1. Área de influencia de los Proyectos PNUMA-CSIC en la Región de América Latina y el Caribe.

Tabla 1. Programa de Entrenamiento, Creación de Capacidad y Cooperación Científica

País	Fecha entrenamiento	Profesor	Institución
Jamaica	23/08/2010	Dra.B.Gomara (IQOG-CSIC)	Pesticide Research Lab. (Kingston, Jamaica)
	al 27/08/2010	Dra. E. Moyano (Dep. Química Analítica U.B.)	
Brasil	20/09/2010	Sr. Jordi Sauló (ID/EA-CSIC)	CETESB - Cia Ambiental do Estado de Sao Paulo (Sao Paulo Brasil)
	al 24/09/2010	Sr. Miquel Adrados (ID/EA-CSIC)	
Uruguay	20/09/2010	Dr. Josep Caixach (ID/EA-CSIC)	LATU - Lab. Tecnológico de Uruguay (Montevideo, Uruguay)
	al 24/09/2010	Sr. Carles Planas (ID/EA-CSIC)	
Cuba	27/09/2010	Dr. Esteban Abad (ID/EA-CSIC)	INISAV - Lab. de Sanidad Vegetal (La Habana, Cuba)
	al 01/10/2010	Sr. Jordi Parera (ID/EA-CSIC)	
Chile	04/010/2010	Dr. Oscar Nuñez (Dep. Química Analítica U.B.)	ISPCH - Instituto de Salud Pública (Santiago de Chile, Chile)
	al 08/10/2010	Sr. Cristobal Galban - Malagón (ID/EA-CSIC)	
		Sra. MªGenerosa Martrat (ID/EA-CSIC)	
México	11/10/2010	Sr. Karell Martinez (ID/EA-CSIC)	CENICA - Centro Nacional de Investigación y capacitación ambiental
	al 15/10/2010	Sr. Jordi Parera (ID/EA-CSIC)	
Ecuador	25/10/2010	Sr. Miguel Adrados (ID/EA-CSIC)	MEER - Lab. de Ecotoxicología (Quito, Ecuador)
	al 29/10/2010	Sra. MªGenerosa Martrat (ID/EA-CSIC)	
Perú	08/11/2010	Sr. Karell Martinez (ID/EA-CSIC)	DIGESA - Lab. De control ambiental (Lima. Perú)
	al 12/11/2010	Sr. Jordi Sauló (ID/EA-CSIC)	SENASA - Servicio Nacional de sanidad agraria (Lima, Perú)

POLLUTANT FORMATION AND EMISSIONS FROM CEMENT KILN STACK USING A SOLID RECOVERED FUEL FROM MUNICIPAL SOLID WASTE

Conesa JA, Rey L, Egea S, Rey MD, Blasco P

Chemical Engineering Department, University of Alicante. P.O. Box 99, 03080 Alicante (Spain). Phone: +(34) 96 590 38 67 Fax: +(34) 96 590 38 26
Author email address: ja.conesa@ua.es

Introduction

Solid Recovered Fuel (SRF) is a waste derived fuel made from non-hazardous household waste. It is the non-recyclable fraction of municipal waste and consists of approximately 30% paper, 20% wood, 35% plastic and 15% textile waste. It is being tested as an alternative fuel for cement industry, but its calorific value is much lower than the petroleum coke, so that to achieve high energy substitutions a great deal of SRF must be fed into the kiln in comparison with conventional fuels.

Materials & Methods

The SRF used for the development of this work was provided by the company CEMEX ESPAÑA S.A. and was obtained from three different suppliers. The SRF has a split appearance, with diverse colors due to the heterogeneity in its composition. It has also a strong unpleasant odor. Prior to the characterization of the material, representative amounts of the three samples were mixed, homogenized and ground to an average size of 1 mm. Analyses were performed on this representative sample of the waste (see the results in Table).

Horizontal Furnace

The equipment used to carry out the present work, shown in Figure 1, has been exclusively developed to accurately control the ratio of oxygen in combustion processes. It consisted of a moving tubular reactor with the SRF carefully placed along the tube, which is introduced at a very much controlled speed to a furnace while a constant flow of gas is passing through. More details of the equipment can be found elsewhere¹. A resin trap containing Amberlite® XAD-2 resin was placed at the exit of the system for pollutant retention.

Cement Kiln Emissions

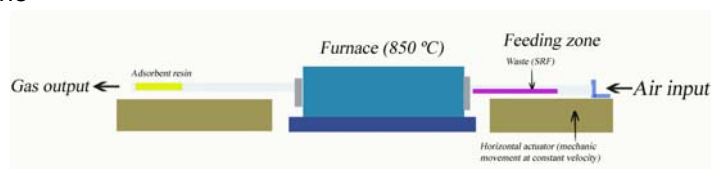
The methods used for the sampling and the analysis are standard methods suggested by the Spanish regulations for stack analysis.

Results & discussion

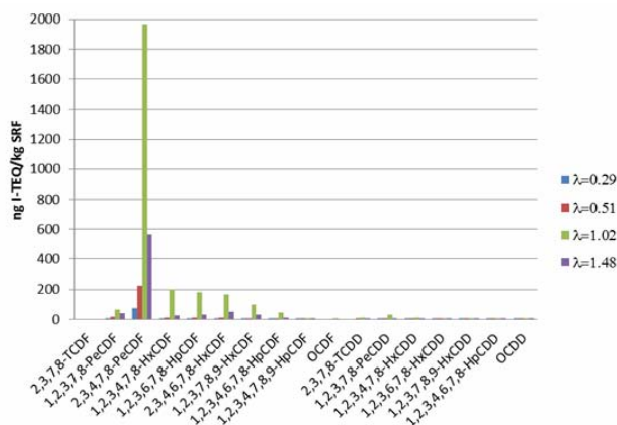
Horizontal laboratory furnace

Runs have been performed by introducing the SRF to the furnace at four linear velocities, and then obtaining four ratios of oxygen. The specific conditions of the runs were: 1.0 g of SRF, air flow rate 300 mL/min. The temperature used was 850 °C in the combustion oven. Velocities and

Solid Recovered Fuel					
Humidity	16.7 % weight	% Lignin in biomass		31.3	
Ash	10.2 % weight	% Holocellulose in biomass		79.0	
Net calorific value	4240 kcal/kg	% Cellulose in biomass		61.1	
% biomass in SRF		% Hemicellulose in biomass		7.5	
Cl ⁻	2298	mg/kg	SO ₄ ²⁻	3926	mg/Kg
METALS (mg/kg)					
V	15	As	25	Sb	32
Cr	78	Cd	2	Tl	4
Mn	354	Sn	18	Hg	0.2
Co	4	Ni	52	Te	2
Zn	658	Cu	240	Pb	235
PAH (mg/kg)					
naphthalene	4.23·10 ⁻²	fluoranthene	4.52·10 ⁻²		
acenaphthylene	nd	pyrene	1.18·10 ⁻²		
acenaphthene	nd	benzo(a)anthracene	4.47·10 ⁻²		
fluorene	1.34·10 ⁻²	chrysene	4.46·10 ⁻²		
phenanthrene	1.71·10 ⁻²	benzo(b)fluoranthene	nd		
anthracene	nd	benzo(k)fluoranthene	nd		
Dibenz(a,h)anthracene	nd	Benzo(a)pyrene	nd		
Benzo(g,h,i)perylene	nd	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	nd		
PCDD/Fs (pg/g)					
2378-TCDF	2.98	2378-TCDD	0.30		
12378-PeCDF	1.78	12378-PeCDD	2.22		
23478-PeCDF	3.47	123478-HxCDD	1.37		
123478-HxCDF	4.18	123678-HxCDD	3.53		
123678-HxCDF	3.24	123789-HxCDD	0.16		
234678-HxCDF	4.82	1234678-HpCDD	109.65		
123789-HxCDF	2.07	OCDD	1655.4		
1234678-HpCDF	21.08				
1234789-HpCDF	3.23	Total pg 1-TEQ/g	8.61		
OCDF	139.01				



subsequent oxygen ratios: 0.3 mm/s ($\lambda = 1.48$), 0.5 mm/s ($\lambda = 1.02$), 1.1 mm/s ($\lambda = 0.51$), 1.8 mm/s ($\lambda = 0.29$). In each run gases (CO , CO_2 , O_2 and light hydrocarbons) and dioxins (PCDD/Fs) were determined. The evolution of carbon oxides (not shown) is logical since when oxygen partial pressure is increased, a low concentration of carbon monoxide is produced, so the combustion is taking place in a more oxidative atmosphere.

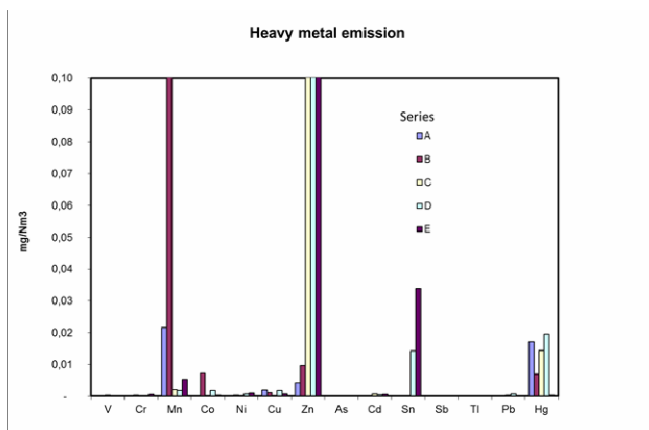


The evolution of the emission of dioxins and furans at the different experimental conditions is shown in Figure. Profiles shown in this figure are those typical in combustion processes, with a higher amount of furans than dioxins. Figure also shows that the emission of PCDD/Fs (partially oxygenated compounds) presents a maximum at quasi stoichiometric conditions ($\lambda=1$). This indicates that the formation of such pollutants is promoted at intermediate oxygen conditions, as already shown when working with another material ². An oxygen excess promotes the destruction of possible PCDD/Fs formed, as it occurs with other compounds ³. It is remarkable that in the absence of oxygen their production is greater than zero. Data in Figure represent values of total emissions of 115, 300, 2790 and 775 pg I-TEQ/g SRF at values of $\lambda=0.29$, 0.51, 1.02 and 1.48 respectively.

The decomposition of sewage sludge previously studied ² present similar behavior, but in this case the maximum in the formation of PCDD/Fs was found at λ close to 0.7. Differences found in both materials could be due to the different concentrations of precursors found in both materials or to the amount of chlorine and sulfur present.

Cement kiln emissions

The emission of various pollutants (PAHs, PCDD/Fs, metals, acid gases, VOCs...) were determined in a cement kiln fed on different proportions of SRF material, and where a maximum feed rate of 15000 kg SRF/h was achieved. All emitted pollutants are under the legal limits. As an example, Figure 3 presents the emissions of heavy metals. No correlation between SRF input and metal emission was observed.



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 PROMETEO/2009/043/FEDER and ACOMP2010/075 of Generalitat Valenciana (Spain) and CTQ2008-05520 (Spanish MCI).

References

1. Barneto, A. G.; Carmona, J. A.; Gálvez, A.; Conesa, J. A., *Energy Fuels* **2009**, 23 (2), 951-957.
2. Conesa, J. A.; Gálvez, A.; Font, R.; Fullana, A., *Organohalogen Compd.* **2007**, 69, 1317-1320.
3. Conesa, J. A.; Font, R.; Fullana, A.; Martín-Gullón, I.; Aracil, I.; Galvez, A.; Molto, J.; Gomez-Rico, M. F., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2009**, 84 (1), 95-102.

PBDES: ESTADO DEL ARTE ANALÍTICO Y BALANCE DE RESULTADOS

Bartolomé A¹, Caixach J.¹

¹Laboratorio de Espectrometría de Masas-Contaminantes Orgánicos en medio acuático.
IDAEA-CSIC. c/Jordi Girona 18, 08034-Barcelona.
e-mail: arantxa.bartolome@cid.csic.es; josep.caixach@cid.csic.es

Introducción

Los polibromodifenil éteres (PBDEs) son contaminantes orgánicos persistentes (COPs) incluidos en el convenio de Estocolmo. También están regulados como contaminantes prioritarios por la Directiva Marco del Agua¹ con niveles de calidad asignados².

Los PBDEs están presentes, como retardantes de llama, en una amplia gama de productos como: equipos electrónicos, tejidos, plásticos, etc. De ahí su elevada presencia en el medio ambiente.

Los niveles legislados actuales para estos compuestos en agua² son muy bajos, por lo que se requieren metodologías analíticas altamente sensibles y específicas como la GC/HRMS.³

Para asegurar la calidad de los resultados es necesario el análisis de blancos de laboratorio, de materiales de referencia certificados y la participación en ejercicios inter-laboratorio.

En este trabajo se presentan niveles de estos compuestos en muestras de agua, sedimento y biota, analizadas en el marco de la aplicación de la Directiva Marco del Agua.

Materiales y Métodos

Muestras

Se han analizado PBDEs en muestras de agua costeras, sedimentos marinos y continentales y biota.

El número de muestras analizadas se muestra en la tabla.

Año/Matriz	Agua	Sedimento Marino	Sedimento Continental	Biota
2008	81	15	30	23
2009	136	45	33	19
2010	120	35	29	17

Análisis instrumental

El análisis de PBDEs se lleva a cabo según métodos internos del laboratorio, basados en el US EPA Method 1614. La identificación y cuantificación se realiza por espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS). Espectrómetro de masas: AutoSpec Ultima Series V, magnético trisector de doble enfoque, Micromass, UK. Resolución: >6000 (10% en valle).

Para el análisis cuantitativo por dilución isotópica se utilizan BDEs marcados isotópicamente con ¹³C (Wellington Laboratories, Ont., Canada).

Resultados y Discusión

A continuación se presentan algunos de los resultados obtenidos más relevantes.

Tabla 1. Parámetros estadísticos estudiados en las muestras de agua

	ΣPBDEs legislados *		
	2008	2009	2010
Valor Min.	0.0002	0.0001	0.0002
Valor Max.	0.0064	0.0019	0.0012
Mediana	0.0004	0.0004	0.0003
Media	0.0005	0.0004	0.0004
S.D	0.0007	0.0002	0.0003
	µg/L		

* ΣBDE#28+47+99+100+153+154

Tabla 2. Media anual para ΣPBDEs en muestras de aguas costeras 2010

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	
Media Anual (µg/L)	0.0008	0.0005	0.0005	0.0006	0.0009	0.0006	0.0003	
Muestra	8	9	10	11	12	13	14	15
Media Anual (µg/L)	0.0004	0.0004	0.0004	0.0007	0.0005	0.0006	0.0004	0.0004
Muestra	16	17	18	19	20	21	22	23
Media Anual (µg/L)	0.0004	0.0004	0.0004	0.0006	0.0005	0.0003	0.0003	0.0004

NCA-MA: 0.0002 µg/L

Tabla 3. Resultados del ΣPBDEs legislados en sedimentos marinos

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Total PBDEs legislados * (ng/g dw)	10.10	3.12	31.53	8.81	97.78	1.38	2.84

Muestra	8	9	10	11	12	13	14
Total PBDEs legislados * (ng/g dw)	1.03	22.60	4.52	0.16	0.09	0.19	0.21

ΣBDE#28+47+99+100+153+154

Tabla 4. Resultados del ΣPBDEs (incluidos BDE#183 y BDE#209) en sedimentos marinos

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Total PBDEs (ng/g dw)	2181.88	3960.14	1769.74	3049.46	2578.95	320.38	645.37

Muestra	8	9	10	11	12	13	14
Total PBDEs (ng/g dw)	281.96	1197.48	610.25	17.22	20.62	14.92	30.07

ΣBDE#28+47+99+100+153+154+183+209

Conclusiones

- ✓ Los niveles encontrados en aguas son muy bajos y oscilan alrededor de la norma (NCA-MA).²
- ✓ Los perfiles varían según la matriz estudiada, así en sedimentos la contribución más importante es la del congénere BDE#209, en aguas el BDE#99 y en biota BDE#47. Destaca la presencia mayoritaria en sedimentos del congénere BDE#209 (formulación deca).
- ✓ Los requisitos de calidad de la Directiva hacen necesaria una metodología analítica sensible y robusta que cumpla los parámetros de QA/QC.

Agradecimientos

Los resultados presentados se han obtenido en el marco de un convenio de colaboración con la Agencia Catalana de l'Aigua (ACA), a la que se agradece la ayuda financiera, y el suministro de muestras.

Referencias

1. Directiva 2000/60/CE.
2. Directiva 2008/105/CE.
3. Santos, F.J., Galceran, M.T. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002; 21: 672-685.

STRATEGIES FOR THE QUANTITATIVE ANALYSIS OF CHLORINATED PARAFFINS IN ENVIRONMENTAL AND BIOTA SAMPLES BY GAS CHROMATOGRAPHY-NEGATIVE ION CHEMICAL IONIZATION-MASS SPECTROMETRY

F.J. Santos, J. Olmos, M.T. Galceran

Department of Analytical Chemistry. University of Barcelona. Avda. Diagonal 647, 08028-Barcelona (Spain)
e-mail: javier.santos@ub.edu

Introduction

Chlorinated paraffins (CPs) are one of the last classes of chlorinated compounds that are still being produced worldwide and used in high quantities in many applications. They are particularly used in cutting oils in the metal industry, but also as lubricants, plasticizers, flame retardants and as additives in adhesives, rubber, paints and sealants.¹ They are complex mixtures of polychlorinated n-alkanes containing thousands of different isomers and are classified according to their carbon chain length into short-chain CPs (SCCPs, C₁₀-C₁₃), medium-chain CPs (MCCPs, C₁₄-C₁₇) and long-chain CPs (LCCPs, >C₁₇).² Among them, short-chain CPs (SCCPs, C₁₀-C₁₃) are of particular interest, because they exhibit a high toxicity towards aquatic organism, are persistent and bioaccumulative through the food chain.³ Consequently, the European Union included SCCPs in the list of priority substances in the field of water policy (Directive 2000/60/EC) and they are also listed as candidate of new persistent organic pollutant of the Stockholm Convention.⁴

The analysis of CPs is extremely difficult due to the complex composition of CP mixtures (>10,000 congeners). They are currently analyzed by gas chromatography coupled to low (GC-LRMS) and high resolution mass spectrometry (GC-HRMS), mainly operating in negative ion chemical ionization (NICI) mode.³ GC-NICI-LRMS is the most frequently used technique for CP determination. NICI offers high selectivity and sensitivity, but bias in the quantification has been observed due to differences in the composition of the CP mixtures in samples and standards. Moreover, MS interferences due to other polychlorinated compounds, such as toxaphene and chlordane-related compounds, and between CP congeners with the same nominal mass can also occur. To avoid these problems, several quantitative approaches have been used⁵⁻⁷ but so far there is no agreement on the method that must be recommended for quantification.

In this work, different strategies for quantification of SCCPs in environmental and biota samples were evaluated using GC-NICI-MS. The study was carried out using water and fish samples, where the presence of SCCPs has been detected at low concentration levels, and the results obtained using the existing methods and the one proposed in this work are presented and discussed. In addition, for fish samples a one-step extraction and clean-up method using pressurized liquid extraction (sPLE) was developed and validated.

Materials and Methods

Water samples were analyzed by liquid-liquid extraction with n-heptane followed by a clean-up step with Florisil according with ISO/DIS 12010. The extraction and clean-up of fish samples were performed on an ASE 100 accelerated solvent extraction system (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) using silica modified with sulphuric acid (5%,ww) as fat retainer. All determinations were carried out on a trace GC 2000 Series gas chromatograph coupled to a GCQ/Polaris ion-trap mass spectrometer and DSQ II quadrupole mass spectrometer (Thermo Scientific, Milan, Italy). The chromatographic separation was performed on a DB-5MS capillary column (J&W Scientific,

Folsom, USA), 15 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 µm of film thickness. 1,1,1,3,10,11-Hexachloroundecane and $^{13}\text{C}_6$ -labelled hexachlorobenzene (Dr. Ehrenstorfer GmbH), were chosen as internal standards. Fish species analyzed were the following: saupe (*Sarpa salpa*), gilthead seabream (*Sparus aurata*), tuna (*Thunnus thynnus*), mackerel (*Trachurus spp*), dab (*Solea vulgaris*) and hake (*Merluccius merluccius*). River waters and wastewaters were provided by the *Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geology* (Jena, Germany) as water samples of a European validation interlaboratory trial for the future ISO 12010.

Results and discussion

Preliminary studies were conducted to the optimization PLE conditions for developing a one-step extraction and clean-up method for SCCPs determination in fish samples. To this end, different sorbents were evaluated as fat retainer and the best results were achieved using silica modified with sulphuric acid (5%, w/w) inside the PLE extraction cell. In addition, to prevent interferences from other chlorinated compounds, such as polychlorinated biphenyls (PCBs), a fractionation with Florisil was performed. Recoveries higher than 90% were obtained for all the compounds. Quality parameters of the proposed method were established and it was applied for the analysis of SCCPs in biota samples from the Mediterranean Sea.

For SCCP determination in fish and water samples by GC-ECNI-MS, three quantification methods based on monitoring of $[\text{M}-\text{Cl}]^-$ fragment ions for each homologue group, the most abundant ions of $[\text{Cl}_2]^-/[\text{HCl}_2]^-$ cluster ions and the characteristic ions at m/z 327 and m/z 423, were evaluated. For this purpose, optimal NICI conditions, such as ion source temperature, pressure of reagent gas (methane) and trap offset voltage, were studied for each quantification methods and quality parameters were established using standards and samples. To evaluate the applicability of the quantification method, several water and waste water samples, that contain known amounts of SCCPs at concentrations between 0.4 µg/L (quality standard value established by the EU in water) and 0.6 µg/L, were analysed. In addition, several fish samples were also analysed. The best results were achieved using the methods based on monitoring of the most abundant ions of $[\text{Cl}_2]^-/[\text{HCl}_2]^-$ cluster ions and the characteristic ions at m/z 327 and m/z 423, providing low limits of detection (0.05-0.10 ng/L for water and 0.5-1.3 ng/g ww for fish) and good precision ($\text{RSD}\% < 13\%$).

Conclusions

The quantification methods based on the use of $[\text{Cl}_2]^-/[\text{HCl}_2]^-$ ions and the m/z 327/423 (using multiple linear regression) have proved to be precise and sensitive methods for the quantification of SCCPs and can be proposed for the analysis of water and fish samples.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the *Ministerio de Ciencia e Innovación* of the Spanish Government under the project CTQ2009-09252.

References

1. World Health Organization, Chlorinated paraffins, Environmental Health Criteria 181. WHO, Geneva, Switzerland, 1996.
2. Muir DCG, Stern GA, Tomy GT. Chlorinated paraffins, in: Hutzinger O (ed). The Handbook of Environmental Chemistry, Springer Verlag, Berlin, Germany, 2000.
3. Zencak Z, Oehme M, *Trends in Anal. Chem.*, 2006; 25:310-317.
4. UNEP/POPS/POPRC.3/16. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2007.
5. Reth M, Zencak Z, Oehme M, *J. Chromatogr. A*, 2005; 1081:225-231.
6. Castells P, Santos FJ, Galceran MT, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2004; 18:529-536.
7. Geiß S, Einax JW, Scott SP. *Clean*, 2010; 38:57-76.

POLYBROMODIPHENYL ETHERS IN MOTHERS AND THEIR NEWBORNS FROM A NON-OCCUPATIONALLY EXPOSED POPULATIONS IN SPAIN

Esther Vizcano, Marta Fort, Daniel Carrizo and Joan O. Grimalt

Department of Environmental Chemistry. Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDÆA-CSIC). Jordi Girona, 18. 08034 - Barcelona

Introduction

Polybromodiphenyl ethers (PBDEs) are commonly used to reduce flammability of polymers and plastics. They have been added to many types of commercial and household products. PBDEs have similar properties to organochlorine compounds. They are persistent, highly lipophilic, accumulate in organisms and biomagnify through the food chain. Accordingly, they have become ubiquitous in the environment and in human population. Human exposure to these compounds is of concern due to their widespread occurrence and potential toxicity. PBDEs have been described to interfere on natural hormone activity causing neurotoxicological and negative reproductive effects. These toxic effects are potentially more harmful during brain development in the prenatal period than in the adult life. Endocrine disruption can lead to serious deficits in neuropsychological functions in infants. Recent studies have shown neurodevelopment deficits related to background prenatal BDE levels. Moreover, other negative effects such as cryptorchidism in newborn boys and lower birth weight and length have been associated to exposure to low PBDE doses. The present study is addressed to investigate the occurrence of PBDEs, including low and high brominated congeners, in maternal and umbilical cord serum from diverse cohort populations in Spain (Valencia, Menorca, Asturias and Ribera d'Ebre). The transfer of these compounds between mother and fetus is evaluated. The influence of demographic determinants such as maternal age, previous lactation, pre-pregnant body mass index, residence site, education level and others on PBDE concentrations have also been considered.

Materials and methods

The study sample was drawn from cohorts belonging to the INMA (Environment and Childhood) study, a Spanish multicenter mother-child cohort study that analyzes the influence of prenatal environmental exposures on growth, development and health from early fetal life until childhood (Ribas-Fito et al., 2006). The inclusion criteria for mothers in the cohort were: at least 16 years old, singleton pregnancy, no assisted conception, no chronic hypertension, delivery foreseen at the reference hospital and no communication handicap. In addition, mothers receiving TH supplements or anti-TH drugs were excluded. The study protocol was approved by the Ethics Committee of the reference hospital and informed consent was obtained for every participant. 855 women were enrolled in the study during 2003-2005. Maternal blood samples were collected during the first trimester of gestation. Women who withdrew, were lost to follow-up, had induced or spontaneous abortions and fetal deaths were excluded. The laboratory analytical methods and quality control procedures have been described elsewhere (Vizcaino et al., 2009). Briefly, 1 ml of serum was spiked with the surrogate standard of decachlorobiphenyl (PCB 209) and vortex stirred for 30 s at 2,000 rpm. n-Hexane was added, followed by concentrated sulfuric acid. After reaction, the mixture was stirred for 30 s and the supernatant n-hexane phase was separated by centrifugation. BDE 118 (20 µl) and [13C]-BDE 209 (10 µl) were added as internal standards before injection. PBDEs were analyzed using an Agilent 6890N GC coupled to a 5975 mass spectrometer operating in negative chemical ionization mode (NICI). The instrument was equipped with a low bleed SGE-BPX5 MS fused silica capillary column (15 m long, 0.25 mm internal diameter and 0.10 µm film thickness). Quantification was performed by reference to linear calibration lines and correction by the

surrogate and injection standards (Vizcaino et al., 2009). Percent recoveries of PCB 209 ranged between 41% and 101% (mean $\pm$ standard deviation = 64 ± 9.5). Final validation was made by analysis of reference material obtained from the Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP).

Results and discussion

Information on residence (urban, metropolitan, semiurban, rural), country of birth (Spain, other countries), education (up to primary school, high school, university), maternal age (<25, 25-29, 30-34, ≥ 35 years), pre-pregnancy BMI (underweight, normal, overweight, obese) and previous lactation (<6, ≥ 6 months) were obtained from a questionnaire administered at 10-13 weeks of gestation. Maternal blood samples were collected at this time.

On average PBDEs in cord blood are about 45% of those in maternal serum. However, normalization of these concentrations on lipid basis provided quite similar levels in both matrices for all congeners. It is important to highlight that the fresh weight concentrations of the congeners are not correlated with total lipid serum content. In qualitative terms, similar distributions are found both in maternal and cord sera. Thus, even BDE 209, which is characterized by a high molecular size due to its ten bromine substituents, is found in pre-natal children in average concentrations that are about half those found in maternal serum. However, these concentrations are even higher in cord blood serum when normalized to lipid content. Significant correlation coefficients between the concentrations of the different congeners in both mothers and newborns can be established. In newborns all congeners except BDE 209 are correlated with a high degree of significance ($p < 0.01$) although in some cases the coefficients are not very high. BDE 209 is correlated with BDE 47 and BDE 99 but not with BDE 153 and BDE 154. In maternal serum, significant correlations ($p < 0.01$) are found again between all PBDE congeners except BDE 209. In this group of samples BDE 209 exhibit a more dissimilar trend than in newborns which likely reflect a larger diversity of sources contributing to the PBDE composition in the former than in the latter. We only found statistically significant correlations between BDEs concentration in maternal and cord serum for BDE 209 ($r^2 = 0.152$, $p < 0.05$).

Maternal socio-economic characteristics such as residence site, educational level, age, BMI and previous lactation were assessed in order to know their influence on PBDE concentrations. Significant associations were found for total PBDEs and residence site and BDE 153 and age in umbilical cord but not in maternal serum. Geographic differences have been found for PBDE concentrations in cord serum. Neonates from rural areas have lower concentrations than those born in urban, semi-urban or metropolitan sites. Although these data must be interpreted cautiously since the number of cases from rural areas was small. PBDEs in maternal serum probably reflect contributions from a higher diversity of sources and therefore higher variability which hinders the observation of differences such as location. In contrast, cord serum likely records PBDE inputs from maternal sources that result from larger time period averages involving lower dispersion of concentrations and composition. This lower dispersion of PBDE concentrations in cord serum facilitates the observation of long term geographic pollution differences. Thus, PBDEs from newborns of mothers living in rural sites exhibit significant lower values than in urban, semi-urban or metropolitan sites whereas higher dispersion in the PBDE concentrations of the mothers does not afford a statistically significant identification of this difference.

References

- Ribas-Fitó N, Ramón R, Ballester F, Grimalt JO, Marco A, Olea N, et al. 2006. Paediatric Perinatal Epidemiology 20, 403-410.
- Vizcaino, E., Arellano, L., Fernandez P., Grimalt J.O. 2009. Journal of Chromatography A 1216, 5045-5051

ESTUDIO SOBRE LOS NIVELES DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES (POPs) EN DIFERENTES ESPECIES DE PESCADO COMERCIALIZADAS EN ESPAÑA. RELACIÓN ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE SUSTANCIAS FLUORADAS Y LAS DE OTRAS FAMILIAS DE COMPUESTOS

Ábalos M^a, Parera J^a, Martrat MG^a, Pérez-Pozo A^b, Flores C^c, Caixach J^c, Kärrman A^d, van Bavel B^d, Abad E^a

^a Laboratorio de Dioxinas, Dept. Química Ambiental, ID/EA-CSIC. C/ Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, España

^b Subdirección General de Economía Pesquera. Dirección General de Ordenación Pesquera. Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino. C/ Velázquez 144, 28006 Madrid, España

^c Laboratorio de Contaminantes Orgánicos en Medio Acuoso, Dept. Química Ambiental, ID/EA-CSIC. C/ Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, España

^d Man-Technology-Environment Research Center (MTM), School of Science and Technology, Örebro University. 701 82 Örebro, Sweden
e-mail: manuela.abalos@idaea.csic.es

Introducción

El análisis de contaminantes orgánicos persistentes (POPs) es un objetivo prioritario de los distintos programas de seguimiento de sustancias químicas en alimentos que se llevan a cabo en los países pertenecientes a la Unión Europea. En particular, se dispone de abundantes datos relativos a la presencia de compuestos tales como policlorodibenzo-p-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) y bifenilos policlorados (PCBs) en diferentes tipos de matrices alimenticias, incluyendo los productos de la pesca. En los últimos años, el estudio de una nueva familia de POPs, los compuestos fluorados (PFCs), también ha adquirido gran relevancia.

En el período 2007-2009 el Laboratorio de Dioxinas del CSIC y el Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino, a través de la Subdirección General de Economía Pesquera perteneciente a la Dirección General de Ordenación Pesquera, llevaron a cabo un estudio para el seguimiento de los niveles de algunas familias de POPs en músculo de pescado. De este modo se determinaron las concentraciones de PCDD/Fs, PCBs (tanto los similares a dioxinas (DL-PCBs) como los indicadores), polibromodifeniléteres (PBDEs) y policloronaftalenos (PCNs). Además, la obtención de datos sobre los dos principales PFCs que se citan en la bibliografía, el sulfonato de perfluorooctano (PFOS) y el ácido perfluorooctánico (PFOA), fue de especial interés, dado que la información disponible actualmente referente a los niveles de estas sustancias en muestras de pescado es limitada y, normalmente, hace referencia a concentraciones en hígado.

Materiales y Métodos

Se analizaron alrededor de 70 muestras de pescado. En 2007 se seleccionaron distintas especies de pescado azul (ej: anchoa, caballa, sardina y salmonete) y de túnidos (ej: bonito, atún patudo, atún rojo, rabil y listado). Posteriormente, en 2009 se incluyeron también en el estudio algunas especies de pescado de acuicultura, así como piensos para su alimentación.

La información detallada sobre la metodología analítica empleada en la determinación de las diferentes familias de POPs se encuentra descrita en sendos trabajos previos^{1,2}. Destacar que el análisis instrumental de PCDD/Fs, PCBs, PBDEs y PCNs se llevó a cabo por cromatografía

de gases acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS), mientras que el análisis de PFOS y PFOA se realizó mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas en tandem (LC/MS/MS).

Resultados y Discusión

En términos generales, los niveles de PCDD/Fs y DL-PCBs en las muestras analizadas se situaron en el orden de pg WHO-TEQ/g de peso fresco (p.f.), también se determinaron concentraciones de pg/g p.f. para PCNs. Por otra parte, los niveles de PCBs indicadores y PBDEs fueron del orden de ng/g p.f., aunque siendo superiores los de los primeros. En el caso de los PFCs, las concentraciones de PFOS se situaron en el intervalo bajo de ng/g p.f., en consonancia con los datos aportados por otros autores para muestras de pescado de captura adquiridas en el mercado español³, mientras que los niveles de PFOA en todos los casos fueron inferiores al límite de detección (LOD) del método.

El nivel máximo de PFOS se determinó en una muestra de anchoa del Mar Mediterráneo (103 ng/g p.f.); mientras que, por el contrario se observaron niveles inferiores al LOD en la mayoría de muestras de túnidos procedentes de los Océanos Atlántico, Pacífico e Indico. Estos valores son coherentes con los resultados obtenidos para otros POPs, ya que los niveles de PCDD/Fs y PCBs son normalmente más elevados en pescados capturados en el área del Mediterráneo en comparación a los que se observan en los animales procedentes de los distintos Océanos. Por otro lado, no se detectaron niveles de PFOS por encima del LOD en ninguna de las muestras analizadas de especies de acuicultura y en los piensos. En relación a este punto, las concentraciones de PCDD/Fs y PCBs en estas mismas muestras de pescado fueron comparativamente inferiores a las determinadas en pescados salvajes analizados durante el mismo período de tiempo.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino (MARM) del Gobierno de España.

References

1. Parera J, Ábalos M, Martrat MG, Morales L, Pérez-Pozo A, Flores C, Caixach J, Rivera J, Abad E. *Organohalogen Compounds*, 2009; 71:2902.
2. Ábalos M, Parera J, Martrat MG, Pérez-Pozo A, Flores C, Caixach J, Kärrmand A, van Bavel B, Abad E. Libro de Resúmenes del 6th ANNUAL LC/MS/MS WORKSHOP ON ENVIRONMENTAL APPLICATIONS AND FOOD SAFETY. 25-26 February 2010, Barcelona, Spain.
3. Llorca M, Farré M, Picó Y, Barceló D. *J. Chromatogr. A*, 2009; 1216:7195.

DECLORANES Y COMPUESTOS RELACIONADOS EN LODOS DE DEPURADORA ESPAÑOLES

De la Torre A¹, Alae MA², Shen L³, Reiner EJ³, Martínez MA¹

¹Grupo de Contaminantes Orgánicos Persistentes, Departamento de Medio Ambiente, CIEMAT
Avda. Complutense 22, 28040 Madrid, España

²Aquatic Ecosystem Protection Research Division, Environment Canada, 867 Lakeshore Road,
Burlington, ON, L7R 4A6, Canada;

³Ontario Ministry of the Environment, 125 Resources Road, Toronto, Ontario, Canada M9P3V6.;
E-mail: adrian.delatorre@ciemat.es

Introducción

En trabajos previos hemos presentado niveles de polibromodifenil éteres (PBDE)¹, decabrodifenil etano (DBDPE)² y declorane plus (DP)³ en lodos españoles. En este trabajo se evalúa la presencia de nuevos retardantes halogenados: declorane 602 (Dec 602; C₁₄H₄Cl₁₂O), declorane 603 (Dec 603; C₁₇H₈Cl₁₂), declorane 604 (Dec 604; C₁₃H₄Br₄Cl₆) y clordano plus (CP; C₁₅H₆Cl₁₂), en dicha matriz. De la misma forma que el DP, los Decloranes 602, 603 y 604 son retardantes de llama halogenados que se empezaron a comercializar en EEUU como sustitutos del Mirex (declorane; C₁₀Cl₁₂)⁵, cuando en 1978 se prohibió la utilización de este último.

Materiales y Métodos

Se evaluaron un total de 31 muestras de lodos, recogidas entre abril y junio de 2006 en diferentes estaciones de depuración de aguas residuales urbanas de distinto tamaño y geográficamente distribuidas por toda la España peninsular. Las muestras se recogieron en botes de vidrio ámbar para protegerlas de la luz, humedad y otros factores externos que pudieran afectar a su composición. Una vez en el laboratorio, se secaron a 40 °C hasta peso constante, se molieron hasta obtener una consistencia pulverulenta y se almacenaron a -18°C hasta su análisis.

Extracción, limpieza y análisis instrumental

Como paso previo a la extracción, a las muestras (0.5 g) se les añadió el patrón de recuperación, conteniendo ¹³C₁₂ PBDE, entre ellos ¹³C₁₂ BDE-47 y 153. Se realizó una extracción mediante fluidos presurizados en un equipo ASE 100 (Dionex), utilizando una mezcla de hexano: diclorometano (1/1 v/v) como disolvente de extracción, 10.3 MPa y 100 °C durante tres ciclos estáticos de 10 min cada uno. La purificación se realizó en dos pasos: i) un tratamiento con ácido sulfúrico concentrado (95-97%), y ii) una purificación mediante cromatografía de adsorción sólido-líquido en columnas de sílice multicapa, alúmina y carbón, eluidas a presión de manera automatizada (Power Prep TM, Fluid Management System). El extracto final se concentró hasta sequedad y se redisolvió en nonano conteniendo el patrón de inyección (¹³C₁₂-BDE 138).

El análisis instrumental se realizó mediante GC-HRMS operando en ionización electrónica a una resolución mayor de 10,000 (10 % valle). Se utilizó un cromatógrafo Agilent 6890 GC equipado con una columna de 15 m DB-5-MS (0.25 mm d.i x 0.10 mm espesor de fase; J&W Scientific) y conectado a un espectrómetro de masas Autospec Ultima (Micromass).

Resultados y Discusión

Se detectaron niveles de Dec 603 (13.0, 8.7, 2.0, 97.4 pg/g m.s.; media, mediana, mínimo y máximo) en 29 muestras, Dec 602 (5.1, 3.9, 1.0, 12.5 pg/g m.s.; media, mediana, mínimo y

máximo) en 23 muestras, Mirex (4.6, 2.8, 1.0, 19.2 pg/g m.s.; media, mediana, mínimo y máximo) en 16 muestras y CP (3.4, 3.3, 2.0 y 5.4 pg/g m.s.; media, mediana, mínimo y máximo) en 5 muestras. No se encontraron niveles cuantificables de Dec 604 ni 1,5-Diclorano plus monoarido (1,5-DPMA), una impureza recientemente relacionada con el DP⁴. El patrón de distribución de estos compuestos fue bastante similar en todas las muestras, siendo el Dec 603 el compuesto que presentó mayor contribución al total de Dicloranos (61%; media), seguido del Dec 602 (27%; media) y el Mirex (12%; media), excluyendo el DP. Estos niveles son tres ordenes de magnitud inferiores a los descritos para otros retardantes en las mismas muestras: PBDE (ng/g m.s.) >> DBDPE (ng/g m.s.) ~ DP (ng/g m.s.) >> Dec 603, 602 y Mirex.

Las concentraciones obtenidas para Dec 602, 603 y CP en lodos tienen origen en los procesos de lixiviación ocurridos durante la utilización y desecho de productos de consumo y evidencian la utilización de estos retardantes en España. Sin embargo parte de los niveles de Dec 602 podrían deberse a fenómenos de transporte atmosférico y deposición ya que en un estudio previo se detectaron niveles de este compuesto en muestras de aire españolas⁵. Esta contribución parece ser de gran importancia en el caso del Mirex, ya que según se recoge en el Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo y Reglamento 850/2004, sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes⁶, no existen registros de la utilización de este compuesto en España. Hasta donde el autor conoce, éste es el primer estudio que presenta niveles de Dec 602, 603 y CP en lodos de depuradora. Por su parte, los niveles detectados de Mirex son inferiores a los encontrados en Korea⁷ (67.7, 56.0, n.d., 150.0 pg/g m.s.; media, mediana, mínimo y máximo).

Conclusiones

Considerando que la aplicación agrícola de los lodos supone la mayor ruta de gestión de este residuo en Europa (~50% de los lodos generados en 2010) alcanzando valores máximos en España (~70% en 2010), la presencia de estos contaminantes en lodos suscita gran preocupación y hace patente la necesidad de: i) evaluar los mecanismos de movilidad de estos compuestos una vez el lodo es aplicado al suelo, y ii) realizar estudios periódicos sobre retardantes de llama en lodos, que no sólo evalúen su evolución temporal, sino que además consideren la presencia de nuevos productos químicos.

Referencias

1. de la Torre A, Alonso E, Concejero MA, Sanz P, Martínez MA. *Waste Management*, 2011; doi:10.1016/j.wasman.2011.02.21.
2. de la Torre A, Concejero MA, Sanz P, Martínez MA, Organohalogen Compounds, 2007; 69: 2702-2705.
3. de la Torre A, Sverko E, Alaee M, Martínez MA. *Chemosphere*, 2010; 81:692-697.
4. Sverko E, Reiner EJ, Tommy GT, McCrindle R, Shen L, Arsenault G, Zaruk D, Macpherson KA, Marvin CH, Helm PA, McCarry BE, *Environmental Science and Technology*, 2010; 44: 574-579.
5. de la Torre A, Pacepavicius G, Shen L, Reiner E, Jiménez B, Alaee M, Martínez MA, *Organohalogen Compounds*, 2010; 72: 929-932.
6. Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo y Reglamento 850/2004, sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Subdirección General de Calidad del Aire y Prevención de Riesgos del Ministerio de Medio Ambiente. http://www.mma.es/secciones/calidad_contaminacion/quimicos/pops/pdf/pn_estocolmo_nov06.pdf
7. Ju JH, Lee IS, Sim WJ, Eun H, Oh JE, *Chemosphere*, 2009; 74: 441-447.
8. Mileu Mileu Ltd, WRc y RPA para la Comisión Europea, 2010. *Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land. Summary Report 2. Baseline Scenario, Analysis of Risk and Opportunities.* http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/part_ii_report.pdf.

PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN SNOWPACK FROM REMOTE AREAS OF EUROPE

Arellano L., Fernández P., and Grimalt J.O.

¹Departament of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona, 18, 08034-Barcelona.
e-mail: pilar.fernandez@cid.csic.es

Introduction

Persistent organic pollutants (POPs) cover a wide range of chemical with different physico-chemical properties which pose serious concern for human and environmental health, not only for their toxicity but also because they remain in the environment for long periods of time. In addition, some of these chemicals have high environmental mobility being detected in Polar Regions on they were never produced nor used. Terms like global distillation or selective trapping have been used for describing the processes responsible of the presence of these compounds in cold region based on their physico-chemical properties and ambient temperature(1).

Remote mountain regions have been considered as the more pristine areas at temperate and tropical latitudes; however several studies have shown that, as Polar Regions, mountains can act as a cold trap for persistent organic pollutants or even for those chemicals with a limited atmospheric transport, like current-use pesticides (2, 3).

Recent studies have indicated that, in mid-latitude mountains, snow plays an important role on the fate of organic chemicals (4, 5). A significant fraction of the annual precipitation in alpine regions occurs in the form of snow, which it has been reported to be better scavenger of atmospheric contaminants than rain. Therefore, seasonal snowpack can act as a temporary storage reservoir of atmospherically transported pollutants which are released to high mountain regions during sprint snowmelt. Depending on the length of the snow season, melting snowpack will provide a significant part of the annual contaminant influx to these ecosystems, exceeding the contribution from direct atmospheric deposition. In fact, it has been reported that cold temperature coupled to the presence of snow probably enhance the transfer of POPs from air to terrestrial surfaces in mountain regions.

In order to gain insight on the temperature dependent processes which govern chemical accumulation in snow and the role of this compartment in providing toxicologically relevant contaminants to high mountain waters, we determined the levels of specific persistent organic pollutants in seasonal snowpacks taken along an altitudinal gradient in high altitude areas of Europe. Selected POPs encompass both legacy (PCBs, HCHs, DDTs, and HCB) and current-use (PAH, endosulfans and PBDEs) contaminants with different physico-chemical properties and origins to investigate the influence of these factors in the accumulation patterns.

Experimental

Snow samples were taken in the time of maximum accumulation of snow before the onset of spring melting. The snow samples were analyzed as described in (6). Briefly, the samples were filtered in situ after melting at room temperature through pre-weighted glass fibre filter, and the dissolved fraction was recovered by adsorption on solid-phase extraction disks (C18 Empore disks, 47 mm diam.). Analytes were extracted from the filters by sonication with DCM:Hex and recovery from C18 disks by sequential elution with methanol, cyclohexane, and DCM. The extracts obtained were further purified by adsorption chromatography. Quantitative analysis of

PCBs was carried out by GC- μ ECD (Agilent Technologies 6890 N), whereas HCHs, HCB, endosulfans and PBDEs levels were determined by GC-MS in negative ion chemical ionization and selective ion recording modes (Trace DSQ Instrument Thermo Electron Corp.). Finally, PAH were determined by GC-MS in electron impact and selective ion recording modes.

Results

All analysed compounds have been detected at all altitudes, pointing to their global distribution. The occurrence of PBDEs, particularly BDE 209, a extremely hydrophobic pollutant, in the snowpack samples is specially relevant, since it constitutes an evidence of its capacity to be transported to remote mountain regions. The most abundant compounds at all altitudes were PAHs with mean values in the range of 91-305 ngL⁻¹, one order of magnitude higher than the rest of compounds. Among organohalogenated contaminants, PCBs and BDE 209 were found at higher levels, between 546 and 1630 pg L⁻¹ and 673 and 2044 pgL⁻¹, respectively. Low brominated PBDEs, endosulfans, HCHs and HCB were also consistently detected in all samples at lower concentrations.

A good correlation with altitude was observed involving higher concentrations of these compounds at higher altitudes (that is, lower temperatures) consistent with the cold-trapping distribution model. The regression coefficients were positive and statistically significant ($p < 0.05$) for all compounds, but BDE 209, endosulfan sulphate, HCB, and α -HCH. In contrast, BDE 209 and endosulfan sulphate exhibited significant correlation with total amount of particles, which is in agreement with their physico-chemical properties. Besides particulate matter, snow specific surface area (SSA) has proven to be a relevant parameter which can confound the altitudinal distribution of the more volatile compounds in the snowpack.

Acknowledgments

Many people have contributed either directly or indirectly to this study. Among them, we would like to thank to D. Hardekopf and E. Stuchlik from the Department of Hydrobiology at Charles University of Praha (Czech Republic) for snow sampling. We are also grateful to P. Alabart, R. Chaler, D. Fanjul and M. Comesaña for their technical assistance in GC and GC-MS instrumental analysis. Financial support was provided by the EU Project EUROLIMPACS (GOCE-CT-2003-505540) and GRACCIE (CSD2007-00067). L.A. is thankful for a grant from Agreement between Banco de Santander-Central-Hispano and CSIC.

References

- (1) Wania, F.; Mackay, D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 390A-396A.
- (2) Hageman, K. J.; Simonich, S. L.; Campbell, D. H.; Wilson, G. R.; Landers, D. H. Atmospheric Deposition of Current-Use and Historic-Use Pesticides in Snow at National Parks in the Western United States. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 3174-3180.
- (3) Grimalt, J. O.; Fernández, P.; Berdié, L.; Vilanova, R. M.; Catalan, J.; Psenner, R.; Hofer, R.; Appleby, P. G.; Lien, L.; Rosseland, B. O.; Massabuau, J.-C.; Battarbee, R. W. Selective Trapping of Organochlorine Compounds in Mountain Lakes of Temperate Areas. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2690-2697.
- (4) Herbert, B. M. J.; Villa, S.; Halsall, C. J. Chemical interactions with snow: Understanding the behavior and fate of semi-volatile organic compounds in snow. *Ecotox. Environ. Saf.* **2006**, *63*, 3-16.
- (5) Daly, G. L.; Wania, F. Simulating the Influence of Snow on the Fate of Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 4176-4186.
- (6) Carrera, G.; Fernández, P.; Vilanova, R. M.; Grimalt, J. O. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmospheric Environ.* **2001**, *35*, 245-254.

Comunicaciones orales breves

DETERMINACIÓN EN SEMI-CONTINUO DE DIOXINAS Y FURANOS PROCEDENTES DE FUENTES DE EMISIÓN ESTACIONARIAS: VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA

Rivera-Austrui J, Martinez K, Ábalos M, Adrados M.A., Rivera J, Abad E.

Laboratorio de Dioxinas, Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC, Barcelona
E-mail: esteban.abad@idaea.csic.es

Introducción

La determinación de dioxinas en emisiones de fuentes estacionarias conforme a la Norma Europea EN1948-1:2006¹ se basa en una captación puntual correspondiente a un período de muestreo de un mínimo de 6 h ($\approx 10\text{m}^3$). La Directiva 2000/76/CE² relativa a la incineración de residuos fija valores límite de emisión para las dioxinas y remite a esta Norma para la conformidad de una instalación al límite mediante dos mediciones al año.

Actualmente existen sistemas de recolección de muestras que permiten la determinación en semi-continuo (muestreo de 4 semanas y análisis en el laboratorio). Mediante estos sistemas es posible obtener información más precisa sobre la evolución de las emisiones de una planta en el transcurso del tiempo. Asimismo, permite optimizar los protocolos de funcionamiento de la instalación (arranque, paradas, etc). En este sentido, el uso de estos equipos se ha generalizado en diversos países del marco europeo por el interés de los operadores en mejorar el conocimiento de las emisiones propias de la planta o por exigencias de la legislación vigente (Bélgica, Francia, Italia...).

La experiencia acumulada en estos años ha dado lugar a la certificación de estos sistemas de muestreo (Mcert, TÜV, EPA) pero existe escasa información en relación al tratamiento en el laboratorio de estas muestras que implican un volumen de muestreo muy superior ($\approx 300\text{m}^3$) en comparación a las captaciones puntuales ($\approx 10\text{m}^3$). A continuación, se describen las tareas llevadas a cabo para la validación de la metodología analítica empleada en el análisis de muestras recolectadas mediante sistemas de captación en continuo en el marco de la norma EN1948, cuya parte 5 dedicada al muestreo en continuo está siendo actualmente discutida en el seno del Comité Europeo de Normalización (CEN). Para ello, se propone un esquema de análisis que permita abordar con éxito la problemática implícita en este tipo de muestras, debido principalmente a la naturaleza de la matriz (una muestra de gas recolectada en chimenea durante 4 semanas), así como otros factores relacionados con la elevada concentración tanto de analitos como de interferencias.

Materiales y Métodos

El estudio para la validación se ha realizado a partir de distintas alícuotas de extractos procedentes de cuatro procesos industriales distintos (incineración de residuos peligrosos³, incineración de residuos urbanos y horno de clinker con y sin uso de combustibles alternativos⁴), que presentan a su vez niveles de concentración de analitos diferentes. La captación se llevó a cabo con un captador en continuo DioxinMonitoringSystem[®] (MonitoringSystems, Viena, Austria) cubriendo períodos de muestreo de 1 a 8 semanas.

Con el objetivo de adecuar los niveles de compuestos nativos presentes en estas muestras (captaciones de 4 semanas) a los concentraciones presentes en las rectas de calibración del espectrómetro se realizan las etapas posteriores a la extracción con una alícuota representativa de la muestra. Asimismo se conservan los niveles de dioxinas marcadas en las etapas de purificación, fraccionamiento y análisis adecuando las cantidades de patrón de muestreo y extracción en función de la alícuota tomada y la concentración de analitos esperada. Las etapas de purificación y fraccionamiento de los extractos con el equipo Power Prep[™] system

(FMS Inc., MA, USA) han sido descritos anteriormente³. Los análisis han sido realizados mediante HRGC-HRMS (cuantificación por el método de la dilución isotópica), con una columna DB5ms (60m x 0.25 mm i.d. x 0.25µm) (J&W Scientific, CA, USA) acoplado a HRMS (Ultima NT, Waters, Manchester, UK).

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos en la evaluación de los diferentes parámetros muestran la fiabilidad y robustez del método. Mediante el análisis de 5 alícuotas distintas de un mismo extracto para cada nivel se ha determinado una variación CV(%) de 3,2% para el nivel bajo y 0,9% para el nivel alto, lo cual permite asegurar la alta representatividad de la alícuota. El análisis de blancos (n=7) de soportes de muestreo para la determinación del LOD, y el punto más concentrado de la recta de calibración permiten establecer el intervalo de trabajo en 3,1 pg – 186.000 pg EQT/muestra. La re-extracción de muestras de alto contenido (≈7000ng totales) ha resultado en una eficacia de la extracción del 99%.

Finalmente, se propone un criterio para la toma de alícuota de un 5%, habiéndose evaluado porcentajes entre el 15% y el 50%, en función de los niveles de analitos esperados, así como el período de muestreo, de 6 horas a 8 semanas.

Referencias

1. EN1948-1,2,3:2006, 2006. European Standard, Stationary Source Emissions. Determination of the Mass Concentration of PCDDs/PCDFs and Dioxin-like PCBs. European Committee for Standardization, Brussels.
2. Council Directive 2000/76/EC of 4 December 2000 on the Waste Incineration, Official Journal 28/12/2000, L 332/91-111.
3. J. Rivera-Austrui, M.A Borrajo, K. Martinez, M.A. Adrados, M. Abalos, B. Van Bavel, J.Rivera, E.Abad, 2011. Assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran emissions from a hazardous waste incineration plant using long-term sampling equipment. Chemosphere 82, 1343-1349.
4. J.Rivera-Austrui, K. Martinez, E. Abad, J. Rivera. El control de emisiones de COPs en la utilización de combustibles alternativos en la industria del cemento. Cemento Hormigón nº939, 74-81.

FORMACIÓN DE CIPhs, CIBzs y PCDDs/Fs DURANTE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PIROLÍTICA Y OXIDATIVA DEL PVC

Edo M, Aracil I, Font R

I.U. Ingeniería de los Procesos Químicos, Universidad de Alicante. Ap.99, 03080 Alicante (Spain).

e-mail: mar.edo@ua.es

Introducción

La producción de policloruro de vinilo en Europa durante 2009 llegó a alcanzar los 6 millones de toneladas¹, lo que le sitúa como el tercer plástico más consumido en la actualidad. La gestión de los residuos de PVC supone un gran problema tanto por el gran volumen generado (143 mil toneladas de PVC post-consumo en España durante 2008), como por la presencia de cloro en su composición. La valorización energética se plantea como una posible solución. Sin embargo, para poder llevarla a cabo, se hace necesario una optimización de las condiciones de operación con el fin minimizar las emisiones de los contaminantes formados durante el proceso. En el presente trabajo se han determinado los clorofenoles (CIPhs), clorobencenos (CIBzs) y dioxinas (PCDDs/Fs) generados en la pirólisis y combustión de PVC.

Materiales y Métodos

Muestra

Para la realización de este trabajo se ha escogido la resina Etinox 650 suministrada por la empresa Aiscondel S.A. Se trata de un homopolímero de cloruro de vinilo obtenido por el procedimiento de polimerización en suspensión, que es el más habitual, y que se encuentra libre de aditivos. Los resultados de la caracterización del material se muestran en la Tabla 1,

Tabla 1. Resultados de la caracterización

Caracterización de Etinox 650			
Elemento	% peso	Elemento	% peso
N	nd	Ca**	1.2
C	37.6	K**	0.56
H	4.59	Si**	0.09
S	nd	Mg**	0.06
Cl*	55.1	Si**	0.09
O (por diferencia)	0.78	P**	<<<
Cenizas	0.18	Humedad	0.65
PCI (kJ/kg)	18929	dp _{medio} (μm)	115

nd: no detectado; % en peso en base seca

Técnicas: *Cromatografía iónica **Fluorescencia de rayos X

Reactor Horizontal escala laboratorio

El equipo empleado para la realización de los experimentos consiste en un reactor horizontal cilíndrico de cuarzo a escala laboratorio situado dentro de un horno (Figura 1). La introducción de la muestra en el sistema se realiza de manera automatizada. Cuatro son los parámetros que pueden controlarse: la velocidad de introducción de la muestra, la proporción de oxígeno en el sistema, el caudal de aire de entrada y la temperatura del horno. A la salida del reactor se coloca una trampa con resina poliaromática Amberlita® XAD-2, capaz de retener los compuestos emitidos durante el proceso.

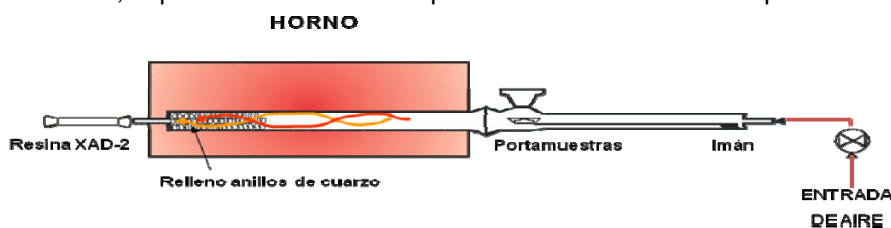


Figura 1. Esquema del horno y reactor horizontal

Análisis

El análisis de los clorobenzenos y clorofenoles se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas de baja resolución (HRGC-MS). Los equipos que lo forman son un cromatógrafo de gases Agilent 6890N con columna capilar HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) acoplado a un espectrómetro de masas de baja resolución Agilent 5973N con fuente de impacto electrónico, analizador de cuadrupolo y detector de multiplicador de electrones.

Por otro lado, el análisis de PCDDs/Fs se ha realizado mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS). El equipo es un Micromass Autospec-Ultima NT, que dispone de analizador de sector magnético con geometría de triple sector EBE, de alta resolución y sensibilidad, y con fuente de impacto electrónico positivo (EI+), mientras que el cromatógrafo de gases es un HP6890. La columna empleada es una DB-5MS (60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m).

Resultados y Discusión

Se han llevado a cabo experimentos de pirólisis y combustión a 500 °C. La atmósfera de reacción escogida en la pirólisis es N₂, mientras que para la combustión se escoge una atmósfera con una relación de 0.71 de caudal de aire utilizado respecto al estequiométrico, lo que supone trabajar en condiciones subestequiométricas. La cantidad de muestra empleada es de 30 mg y el caudal de aire o N₂, según corresponda, de 300 mL/min. La muestra es introducida en el reactor a una velocidad de 1 mm/s.

Se considera necesaria la realización de un blanco sin muestra antes de cada experimento siguiendo el mismo procedimiento de muestreo, condiciones de operación y análisis que en las muestras.

De los experimentos realizados se deduce que el rendimiento total de clorofenoles es mayor en combustión que en pirólisis, 323 frente a 3.5 mg compuesto/kg muestra, siendo el 2,3-clorofenol el isómero obtenido en mayor proporción en combustión con un rendimiento de 229 mg/kg muestra. Mientras que en pirólisis sólo el 2- y 3,5-clorofenol han sido detectados, en la descomposición oxidativa se ha llegado a identificar y cuantificar hasta un total de 11 isómeros. Por otro lado, en lo que se refiere a los clorobenzenos, los resultados obtenidos en condiciones pirolíticas y oxidativas son similares, lo que concuerda con algunos trabajos previos². Mientras que en la combustión el rendimiento total es de 3.9 mg compuesto /kg muestra, en pirólisis se llega 4.8 mg compuesto/kg muestra. En las dos atmósferas de reacción predomina claramente el monoclorobenceno.

En estos momentos, queda pendiente por realizar la cuantificación de PCDDs/PCDFs tanto en pirólisis como en combustión.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la ayuda de los proyectos CTQ2008-05520 (Ministerio de Ciencia e Innovación), Prometeo/2009/043/FEDER y ACOMP2010/075 de la Generalitat Valenciana.

Referencias

1. PlasticsEurope. An Analysis of European plastics production, demand and recovery for 2009. Disponible en <http://www.plasticseurope.org>
2. Aracil I, Font R, Conesa JA. J.Anal. Appl. Pyrolysis, **2007**, 79 (1-2), 327-336.

ANÁLISIS DE LOS CONTAMINANTES GENERADOS EN LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE UN RETARDANTE DE LLAMA BROMADO: TETRABROMOBISFENOL A

Ortuño N¹, Font R¹, Moltó J¹, Conesa J A¹

¹Instituto Universitario de Ingeniería de los Procesos Químicos (IUIPQ), Universidad de Alicante
e-mail: nuria.ortuno@ua.es

Introducción

Los retardantes de llama son compuestos que se añaden a un gran número de materiales con el objeto de reducir el riesgo de incendio. La industria electrónica supone el principal consumidor de retardantes de llama bromados, siendo el tetrabromobisfenol A (TBBPA) el retardante de llama empleado en las placas de circuitos impresos y laminados y en las carcasas de plásticos, especialmente de ABS.

Materiales y Métodos

Muestras

En este estudio se ha empleado 4,4'-isopropilidenbis(2,6-dibromofenol), retardante de llama bromado comúnmente denominado como 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA), proporcionado por Alfa Aesar GmbH & Co. y cuya fórmula molecular es C₁₅H₁₂Br₄O₂.

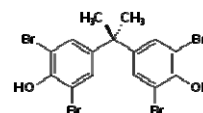


Figura 1. TBBPA

Análisis instrumental

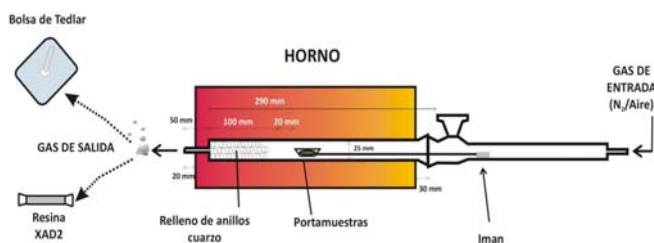


Figura 2. Esquema del horno y reactor de laboratorio empleados.

Los distintos experimentos realizados para la determinación de los compuestos generados en la pirólisis y combustión del TBBPA se llevaron a cabo en un reactor horizontal de cuarzo a escala laboratorio¹ (ver Figura 2). Se realizaron experimentos a dos temperaturas distintas (600 y 850°C), tanto en atmósfera pirolítica (nitrógeno) como oxidativa (aire) y empleando unos 50 mg de muestra.

Para cada condición experimental se llevaron a cabo 4 experimentos, necesarios debido a las distintas técnicas de muestreo y de análisis empleadas para poder cuantificar los siguientes grupos de compuestos: bromuro de hidrógeno, gases y volátiles, compuestos semivolátiles (incluyendo hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y bromofenoles) y, por último, polibromo dibenzo-p-dioxinas y furanos (PBDDs/Fs).

La captación del bromuro de hidrógeno se realizó haciendo borbotea los gases de salida del reactor a través de una disolución de carbonato/bicarbonato sódico, analizándose posteriormente mediante cromatografía iónica. Los gases y volátiles se recogieron en bolsas Tedlar® y se analizaron mediante GC-TCD, GC-FID y HRGC-MS. Los distintos compuestos semivolátiles fueron retenidos empleando resina adsorbente XAD-2, cuyo pretratamiento fue común para los distintos grupos de compuestos, no así el análisis. Los compuestos semivolátiles y PAHs fueron analizados según el método 8270D de la EPA mediante HRGC-MS en modo SCAN, mientras que los bromofenoles se analizaron en modo SIR, registrando

exclusivamente los iones de los compuestos de interés. Debido a las diferencias en el proceso analítico, se empleó un nuevo lecho de resina adsorbente XAD-2 para la captación de las polibromo dibenzo-p-dioxinas y furanos (PBDDs/Fs), cuyo análisis se realizó mediante HRGC-HRMS adaptando los métodos descritos en la bibliografía²⁻³.

A lo largo de todo el proceso experimental (captación de la muestra, extracción, purificación, concentración y análisis) los analitos se protegieron de la luz, con el objeto de evitar la fotodegradación de los compuestos bromados.

Resultados y Discusión

El HBr es el principal producto gaseoso emitido durante el proceso de descomposición del TBBPA. Para la pirólisis a 600 °C la cantidad de HBr recogida supone un 28 % respecto al peso inicial de muestra, mientras que para la combustión, este valor aumenta al 42 %. En los experimentos a 850 °C la cantidad de HBr desprendido es superior (46% en pirólisis y 55% en combustión).

Se han obtenido importantes rendimientos de hidrocarburos ligeros bromados (bromometano, dibromometano, bromobenceno,...), así como derivados fenólicos, procedentes de la descomposición y craqueo del TBBPA.

La pirólisis a 850 °C fue el experimento que mayor rendimiento de PAHs produjo, siendo los PAHs mayoritarios el naftaleno, fenantreno, fluoranteno y criseno. En los experimentos realizados a 600 °C se detectaron una serie de compuestos procedentes de la fragmentación del TBBPA: bromobisfenol A, dibromobisfenol A, tribromobisfenol A y el propio TBBPA. En los experimentos realizados a 850 °C se favoreció la formación de especies fenólicas y derivadas del bisfenol A no bromadas. Con respecto a los bromofenoles, en los experimentos a 850 °C se detectaron cantidades mucho más pequeñas que en los realizados a 600 °C, aunque relativamente importantes (del orden de ppm).

Los experimentos de pirólisis y combustión del TBBPA para el análisis de PBDDs/Fs se han llevado a cabo únicamente a la temperatura de 850 °C. En la pirólisis los congéneres con mayores rendimientos fueron los tetrabromados, sin embargo en la combustión se obtuvieron mayores rendimientos de HxBDF.

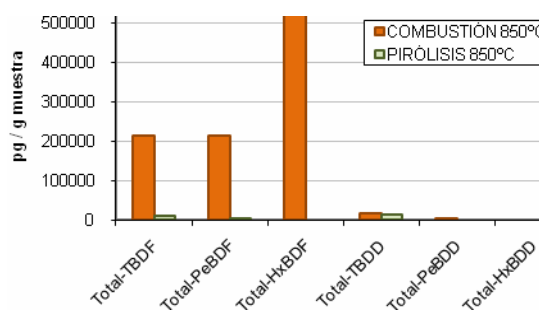


Figura 3. Perfil de los congéneres de PBDDs/Fs analizados.

Conclusiones

Además de bromuro de hidrógeno, principal producto gaseoso emitido en el proceso de descomposición del TBBPA, se ha observado la formación de cantidades importantes de hidrocarburos ligeros bromados, así como de benceno y derivados fenólicos, identificándose en total más de 100 compuestos semivolátiles. Con respecto a los PBDDs/Fs, los rendimientos obtenidos fueron mayores en presencia de oxígeno.

Agradecimientos

Generalitat Valenciana: PROMETEO/2009/043/FEDER y ACOMP2010/075.
Ministerio de Educación y Ciencia: CTQ2008-05520.

Referencias

1. Moltó J, Font R, Gálvez A, Conesa J A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009; 84 (1): 68-78.
2. Watanabe K, Senthilkumar K, Masunaga S, Takasuga T, Iseki N, Morita M. *Environmental Science & Technology*, 2004; 38 (15): 4071-4077.
3. Wyrzykowska B, Tabor D, Gullett B K. *Analytical Chemistry*, 2009; 81 (11): 4334-4342.

DEGRADACIÓN TÉRMICA A BAJAS TEMPERATURAS DE LAS PCDDs/Fs DE UN SUELO CONTAMINADO, EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE HIERRO Y ÓXIDO DE CALCIO.

Moltó J¹, Lundin L², Fullana A¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Alicante; ²Departamento de Química, Universidad de Umea, Suecia
e-mail: julia.molto@ua.es

Introducción

En Suecia existen más de 500 terrenos contaminados con dioxinas y furanos como consecuencia del uso del pentaclorofenol (ampliamente utilizado entre 1956 y 1978) en la preservación de la madera.

En los últimos años se han realizado varios estudios para proponer métodos o tecnologías para tratar los suelos contaminados, siendo el método más viable el tratamiento térmico. Sin embargo, las elevadas temperaturas provocan unos cambios en la estructura del suelo que no los hace adecuados para determinados usos, como por ejemplo la agricultura, por lo que es deseable que la descontaminación ocurra a temperaturas relativamente bajas.

La adición de CaO en el tratamiento a elevadas temperaturas de suelos contaminados produce una disminución de PCDDs/Fs¹. Las nanopartículas de hierro han resultado efectivas en la reducción de PCBs en suelos contaminados².

El objetivo de este trabajo es comprobar si únicamente el tratamiento térmico a bajas temperaturas (200 y 250 °C) de un suelo contaminado o la combinación del tratamiento térmico junto con el uso de reactivos: nanopartículas de hierro o CaO logra una descontaminación del suelo.

Materiales y Métodos

Materiales

El suelo contaminado procedía de los terrenos de un antiguo aserradero, situado al norte de Suecia. La humedad del suelo era del 21 % en peso y su contenido en dioxinas y furanos era de 6.2 mg WHO-TEQ/kg suelo.

En los distintos experimentos se emplearon como reactivos: CaO, y nanopartículas de hierro obtenidas según la bibliografía² a partir de FeCl₃ y NaBH₄.

Análisis instrumental

Empleando ampollas de vidrio totalmente selladas (Figura 1) se realizaron experimentos a dos temperaturas distintas 200 y 250 °C, primero utilizando únicamente 9 g de suelo y posteriormente mezclando 9 g de suelo junto con 1 g de CaO o con 1 g de nanopartículas de hierro y sometiéndolo a la temperatura deseada durante 60 minutos. Posteriormente, el suelo tratado fue extraído con una mezcla de tolueno con un 5% de ácido acético en un extractor sólido-líquido Dionex y el extracto fue analizado según el método de la EPA1613 mediante HRGC/HRMS.



Figura 1. Fotografía de las ampollas utilizadas en los distintos experimentos

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para los distintos experimentos realizados. Según puede observarse, el comportamiento de las dioxinas es diferente al de los furanos, ya que en todos los experimentos (con o sin reactivos) el contenido en Total-PCDFs se redujo alrededor del 90 % con respecto al contenido en el suelo sin tratar, mientras que el contenido en Total-PCDDs únicamente se redujo sometiendo al suelo a 250 °C y empleando como reactivo nanopartículas de hierro.

Tabla 1. Concentraciones de PCDD y PCDF totales (nmol/kg suelo).

	suelo sin tratar	200 °C			250 °C		
		suelo	CaO	n Fe ⁰	suelo	CaO	n Fe ⁰
SumPCDDs/Fs	4336	24267	17441	947	4089	3084	101
Total PCDFs	3869	465	522	61	291	289	24
Total PCDDs	467	23802	16919	885	3798	2795	77
Total-TCDD	7	1671	1276	334	1671	1350	46
Total-PeCDD	28	3954	3380	360	1429	771	23
Total-HxCDD	156	15421	10709	157	554	638	3
Total-HpCDD	104	1813	745	21	127	32	5
OCDD	173	943	809	14	17	2	0
Total-TCDF	8	18	40	28	120	168	13
Total-PeCDF	13	54	69	18	73	65	3
Total-HxCDF	1051	42	87	9	80	49	8
Total-HpCDF	1997	317	305	7	18	7	1
OCDF	799	34	21	0	0	0	0

Conclusiones

El tratamiento a 250 °C del suelo contaminado junto con nanopartículas de hierro consigue la mayor reducción del contenido total de PCDDs/Fs, consiguiéndose una reducción aproximada del 98%. Mientras que el tratamiento a esa misma temperatura empleando CaO también consigue una reducción del contenido total de PCDD/Fs pero en menor proporción, aunque para este experimento debido al incremento en la concentración de los isómeros tóxicos 2,3,7,8-TCDD y 1,2,3,7,8-PeCDD se produce un incremento del valor de concentración WHOTEQ del suelo.

Agradecimientos

Generalitat Valenciana proyectos: PROMETEO/2009/043/FEDER y ACOMP2010/075. Ministerio de Educación y Ciencia CTQ2008-05520.

Referencias

1. Kasai E, Harjanto S, Terui T, Nakamura T, Waseda Y. *Chemosphere*, 2000, 41:857-864.
2. Varanasi P, Fullana A, Sidhu S. *Chemosphere*, 2007, 66:1031-1038.

ANÁLISIS DE PCDD/Fs EN LAS EMISIONES DE UN VEHÍCULO DIÉSEL Y UN GRUPO ELECTRÓGENO

Rey MD¹, Font R, Aracil I, Blasco P

¹ I.U. Ingeniería de los Procesos Químicos, Universidad de Alicante. AP 99, E-03080
e-mail: md.rey@ua.es

Introducción

Desde el punto de vista de emisión de contaminantes, los vehículos diésel son una fuente importante de óxidos de nitrógeno (NO_x) y partículas¹. Las emisiones de este tipo de vehículos también contienen otros tipos de contaminantes tales como hidrocarburos poliaromáticos (PAHs), nitro-PAHs, compuestos orgánicos volátiles (VOCs), policlorodibenzodioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs)^{2,3}. Por su parte, un grupo electrógeno es una máquina que mueve un generador de electricidad a través de un motor de combustión interna que utiliza diésel como combustible y, por lo tanto, en sus emisiones también se encontraran PAHs, VOCs y PCDD/Fs.

Procedimiento experimental y Métodos

Se han estudiado tanto las emisiones de un vehículo diésel durante su conducción como las de un grupo electrógeno con el objetivo de determinar la cantidad de PCDD/Fs que se liberan a la atmósfera, siguiendo para ello el método 23A de la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (US EPA).

Vehículo diésel

El vehículo utilizado para realizar los muestreos ha sido una furgoneta Renault Kangoo 1.9 diésel de unos 7 años y 120.000 km. La ruta realizada es representativa de la conducción extraurbana con una parte de subida y una parte de descenso. La velocidad estuvo comprendida entre los 90-100 km/h y unas 2300-2500 rpm. Durante el muestreo, el montaje experimental esquematizado en la Figura 1, se introduce en el interior del vehículo. Este sistema permite medir las emisiones bajo condiciones de conducción reales y representativas.

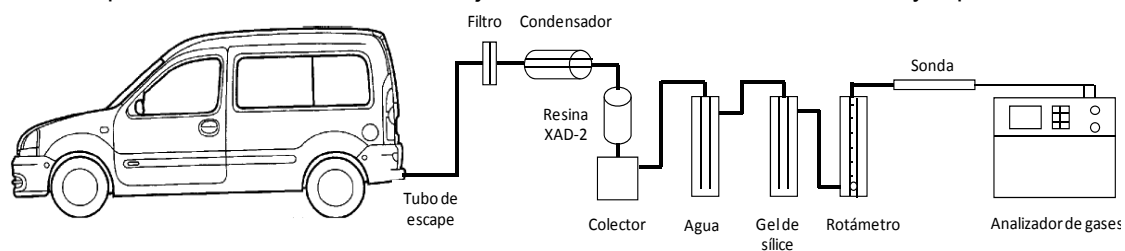


Figura 1. Esquema del montaje experimental para muestreos en carretera

El muestreo de las emisiones para su posterior análisis de PCDD/Fs se ha realizado utilizando un equipo de muestreo modificado con respecto al método 23A de la US EPA. El equipo consiste en un tren de muestreo (sistema de captación, filtro, condensador, módulo porta-resina), rotámetro y analizador de gases. El gas circula a través de todo el sistema de muestreo ayudado por el analizador de gases.

Grupo electrógeno

El grupo electrógeno utilizado para realizar los muestreos ha sido un equipo de la marca KAMA de 2.5 kW de potencia. Estos muestreos se han realizado siguiendo el método 23A de la US

EPA y, en este caso, no es necesario realizar ninguna modificación. El equipo de muestreo consiste en un tren de muestreo, consola de medición y control, bomba de vacío y cordón de unión.

Análisis

Las partículas presentes en el gas quedan retenidas en el filtro mientras que las PCDD/Fs condensables quedan adsorbidas en el módulo de resina XAD-2. Después del muestreo, filtro y resina se someten de forma independiente a una extracción Soxhlet utilizando tolueno como disolvente. Las muestras han sido analizadas por cromatografía de gases de alta resolución acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS, columna DB-5). La identificación y cuantificación de las PCDD/Fs se ha realizado siguiendo el método 1613 de la US EPA.

Resultados y Discusión

Aunque el análisis y la cuantificación del filtro y de la resina se han realizado de forma separada, los resultados finales para cada muestreo se dan como suma de lo obtenido en cada muestra.

La concentración de dioxinas obtenida con el vehículo diésel está comprendida entre 5,8 y 8,7 ng I-TEQ/Nm³_{seco} equivalentes a 11,0 y 16,2 ng I-TEQ/km. En el caso del grupo electrógeno se obtiene 0,12 ng I-TEQ/Nm³_{seco}. Llama la atención la cantidad tan elevada de dioxinas obtenida en el caso del vehículo diésel. Es posible que los estados de ralentí, las paradas y arranques y el periodo en el que el motor está frío supongan una parte importante de esta emisión. Esto podría justificar que los valores obtenidos sean mayores de lo esperado ya que al ser el tiempo de muestreo pequeño la relación entre esos periodos de tiempo indicados anteriormente y el tiempo total de muestreo es alta y, por tanto, la contribución de los contaminantes emitidos en esos periodos a la cantidad total es también alta.

	VEHÍCULO DIÉSEL		G. ELECTRÓGENO
	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 1
	ng I-TEQ/Nm ³	ng I-TEQ/Nm ³	ng I-TEQ/Nm ³
2378-TCDF	0,013	0,017	0,0036
12378-PeCDF	0,035	0,018	0,0016
23478-PeCDF	0,340	0,392	0,0127
123478-HxCDF	0,075	0,084	0,0032
123678-HxCDF	0,060	0,056	0,0026
234678-HxCDF	0,108	0,142	0,0044
123789-HxCDF	0,116	0,097	0,0024
1234678-HpCDF	0,172	0,353	0,0038
1234789-HpCDF	0,006	0,004	0,0005
OCDF	0,007	0,011	0,0004
2378-TCDD	0,346	0,440	0,0149
12378-PeCDD	0,647	0,530	0,0236
123478-HxCDD	0,082	0,082	0,0027
123678-HxCDD	2,112	3,761	0,0222
123789-HxCDD	1,032	1,648	0,0136
1234678-HpCDD	0,516	0,876	0,0054
OCDD	0,119	0,172	0,0016
Total	5,784	8,682	0,119

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la ayuda de los proyectos CTQ2008-05520 (Ministerio de Ciencia e Innovación), Prometeo/2009/043/FEDER y ACOMP2010/075 de la Generalitat Valenciana.

Referencias

1. Karavalakis G, Stournas S, Bakeas E. *Atmospheric Environment*, 2009; 43: 1745-1752.
2. Kim K, Hong K, Ko Y, Yoon K, Kim M. *Chemosphere*, 2003; 53: 601-607.
3. Chang MB, Chang SH, Chen YW, Hsu HC. *Science of the total environment*, 2004; 325: 129-138.

FORMACIÓN ENZIMÁTICA DE PCDD/Fs EN EL COMPOSTAJE DE LODOS.

Muñoz M¹, Font R, Gómez-Rico, M^a F, Moreno A.

¹ I.U. Ingeniería de los Procesos Químicos, Universidad de Alicante. AP 99, E-03080
e-mail: maria.munoz@ua.es

Introducción

El compostaje de lodos es un proceso que produce la degradación de compuestos orgánicos. Según datos bibliográficos e investigaciones previas se comprobó un aumento de PCDD/Fs tras 40 días de compostaje (1). Podría suceder que, debido a la actividad enzimática, algunos compuestos (clorofenoles) reaccionasen para formar PCDD/Fs (2,3). El objetivo de este trabajo es una primera aproximación a la caracterización del proceso de formación de PCDD/F, analizando la presencia de precursores y de la probable actividad enzimática.

Procedimiento experimental y Métodos

El material compostado, procedente de una planta cercana, es una mezcla (1:1 % en volumen) de lodo y material espesante (serrín y paja en una proporción 1:3 % en volumen). Se realizaron dos muestreos recogiendo muestras a distintas distancias y experimentos en el laboratorio

Muestreos

En el primer muestreo se recogieron muestras en 5 puntos distintos, procedentes de distintas fases del proceso de compostaje, además de lodo inicial, paja y serrín. Se determinó su composición elemental (C, H, N y S) así como el contenido en PAHs, PCDD/Fs, clorofenoles y clorobencenos.

Estufa

Con la finalidad de simular en el laboratorio el proceso de compostaje, se han realizado unos experimentos en el laboratorio con una estufa de laboratorio a temperatura y humedad controladas. En la estufa se va incrementando la temperatura, con objeto de reproducir lo que sucede en la planta y para ello se utiliza una mezcla con las mismas proporciones en cada uno de los componentes de la mezcla de la planta.

Experimentos de reacción enzimática

Se prepararon mezclas con diversos clorofenoles y se hicieron reaccionar con las enzimas LiP (lignina peroxidasa) y MnP (manganeso peroxidasa) por separado, en condiciones de pH y temperatura controladas y necesarias.

Las muestras de reacción enzimática se procesan de manera similar a las muestras del túnel de compostaje, con algunas modificaciones en el método debido a que la muestra es líquida.

Análisis

Todas las muestras (y blancos realizados) son analizadas para determinar el contenido en PCDD/Fs. Las muestras del túnel y de la estufa fueron extraídas con una extracción Soxhlet utilizando tolueno como disolvente. Se realizó limpieza ácido-base y purificación de las muestras con Power-Prep. Se analizaron por cromatografía de gases de alta resolución acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS, columna DB-5). La identificación y cuantificación de las PCDD/Fs se ha realizado siguiendo el método 1613 de la US EPA.

Las muestras de reacción enzimática se procesan de manera similar, con algunas modificaciones debido a que la muestra es líquida.

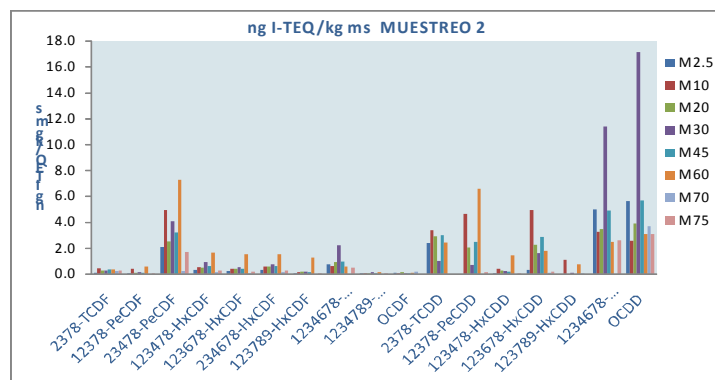
Se determinaron PAHs, clorofenoles y clorobencenos en todas las muestras del túnel

extrayendo las muestras con una mezcla de acetona y hexano (1:1 v) y el análisis del extracto se realiza por cromatografía de gases. Previamente era necesaria una limpieza utilizándose para ello una columna GPC con diclorometano.

Resultados y Discusión

En algunas muestras del túnel de compostaje se hallaron valores más altos (41.6 ng I-TEQ/kg ms), pero en general no había una tendencia clara en el contenido de PCDD/Fs en las muestras. Determinando cuánto se concentran las muestras en el túnel (1.1-1.2 kg residuo final/kg residuo inicial), se observó que en el primer muestreo apenas había concentración y por tanto degradación de la materia, lo que indicaría que el túnel no funcionaba en las condiciones óptimas.

En el 2º muestreo se concentraron algo más (2.3-2.6 kg residuo final/kg residuo inicial). Igualmente se encontró una muestra que contenía un mayor contenido en PCDD/Fs (69.5 ng I-TEQ/kg ms) pero sin ninguna tendencia clara, lo que entonces puede deberse a la heterogeneidad de las muestras.



En los PAHs no se observa una tendencia significativa, pero si una disminución respecto a la muestra inicial.

En relación a los experimentos in vitro, el mayor contenido en PCDD/Fs (principalmente Pe- y HxCDD/F) se encontró en los experimentos con mezclas que contienen diCP y triCP (172 ng I-TEQ/g CP) siendo PeCDD/F y HxCDD/F los mayoritarios lo que concuerda con la bibliografía para enzimas similares. En los experimentos con la mezcla de 2,4,5-CP, TeCP y PeCP también se halla más concentración en la HpCDD y OCDD. No obstante se están repitiendo los experimentos debido a los altos valores del blanco.

En cuanto a los resultados en PCDD/Fs de los experimentos de la estufa, se están procesando las muestras en estos momentos. Se continúan realizando experimentos con diferentes mezclas de lodo, paja y serrín.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la ayuda de los proyectos CTQ2008-05520 (Ministerio de Ciencia e Innovación), Prometeo/2009/043/FEDER y ACOMP2010/075 de la Generalitat Valenciana.

Referencias

1. Gómez-Rico, M. F., **2008**. "Estudio de contaminantes orgánicos en el aprovechamiento de lodos de depuradora de aguas residuales urbanas."
2. Öberg, L. G.; Glas, B.; Swanson, S. E.; Rappe, C.; Paul, K. G., **1990**. "Peroxidase-catalyzed Oxidation of Chlorophenols to Polychlorinated Dibenzo-p-dioxinas and Dibenzofurans." *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 19: 930-938.
3. Wittsiepe, J.; Kullmann, Y.; Schrey, P.; Selenka, F.; Wilhelm, M., **2000**. "Myeloperoxidase-catalyzed formation of PCDD/F from chlorophenols." *Chemosphere* 40(9-11): 963-968.

EVOLUCIÓN DE PCDD/Fs Y DIOXIN-LIKE PCBs EN POBLACIÓN GENERAL ADULTA CERCANA A UNA INCINERADORA

MB Zubero^{a,b}, JJ Aurrekoetxea^{b,c}, JM Ibarluzea^{c,d}, J Rivera^e, J Parera^e, E Abad^e

^a Unidad de Investigación, Hospital de Cruces, Barakaldo, Bizkaia, ^b Departamento de Medicina Preventiva y Salud Pública. Universidad del País Vasco. B Sarriena s/n, Leioa, Bizkaia, ^c Sub-departamento de Salud Pública, Gobierno Vasco. Avenida de Navarra 4, 20013 Donostia, ^d CIBER Epidemiología y Salud Pública (CIBERESP), ^e Laboratorio de dioxinas, Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18, 08034 Barcelona. (e-mail: txitea@gmail.com)

Introducción

Las plantas de incineración de residuos urbanos emiten compuestos que preocupan por su toxicidad; metales pesados, policloro dibenzo-p-dioxinas (PCDD) y policloro dibenzofuranos^{1,2} (PCDF). Los PCDD/Fs aparecen en pequeñas cantidades en los procesos de combustión. Su resistencia a la degradación biológica y química y su naturaleza lipofílica hacen que se bioacumulen y biomagnifiquen en la cadena alimentaria, aumentando así su riesgo potencial para la salud humana³. Los biomarcadores son una buena herramienta para conocer la exposición a estos contaminantes⁴. En los seres humanos, la mayoría de la carga corporal de PCDD/Fs proviene de los alimentos^{5,6}. En 2005, se puso en marcha una nueva incineradora de residuos municipales en Bilbao (País Vasco). El objetivo de este estudio es conocer y analizar la evolución de los niveles séricos de PCDD/Fs y dioxin-like PCBs en el periodo de 2006 a 2008 en la población general adulta no expuesta en el trabajo y residente en las proximidades de la incineradora y compararla con una población control alejada de la planta.

Materiales y Métodos

Población y muestra: Se consideraron poblaciones expuestas dos cercanas a la planta: municipio de Alonsotegi y el barrio de Bilbao Rekalde, ambos ubicados a menos de 2 km de la planta y en una zona urbana con alta densidad de tráfico. Las áreas de las referencias fueron el barrio Santutxu de Bilbao, situado en un entorno urbano con un alto densidad de tráfico (a 5 km de la planta) y un municipio con baja densidad de tráfico, Balmaseda (20 km de la planta), ambos con poca actividad industrial y fuera de la trayectoria de los vientos dominantes. Utilizando el censo se seleccionaron un mínimo de 160 individuos por área. A partir de los censo municipales y completando con voluntarios sociales y pacientes que acudieron al centro de salud para realizar análisis, se obtuvieron en cada zona y año 80 individuos subdivididos en cuatro grupos, por sexo y edad, de 20 a 44 años y 45 a 69 años. Las muestras de suero se tomaron a principios de 2006 y de 2008. El primer año participaron 322 personas y en el segundo 326.

Análisis instrumental: Los participantes firmaron un consentimiento para participar en el estudio en las condiciones establecidas. Se extrajo 20 ml de sangre a todos los participantes. Las muestras de suero de ambas fases, 4 ml de suero, se agruparon por cada 20 personas. Se formaron 16 muestras "pool" por año agrupados por edad y sexo. Se analizaron los niveles de dioxinas, furanos y dioxin-like PCBs, incluidos los PCB no-orto (77, 81, 126, 169) y mono-orto (mPCBs 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189) en cada grupo. La técnica de análisis utilizada fue la cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) acoplada con espectrofotometría de masas de alta resolución (HRMS). La determinación de dioxinas, furanos y PCBs dioxin-like se realizó en el laboratorio de espectrometría de masas-laboratorio de análisis de dioxinas del Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales (CSIC, Barcelona). Para los cálculos de los

equivalentes tóxicos se utilizaron los factores tóxicos establecidos por la OMS (WHO).

Análisis estadístico: Para describir la los niveles de PCDD/Fs y dioxin-like PCBs, se mostraron la mediana, la media aritmética y su desviación estándar. Dado que los niveles de los biomarcadores no seguían una distribución normal, se analizaron mediante pruebas no paramétricas. La prueba de Mann-Whitney se utilizó para comparar por zona, sexo y edad y la prueba de Wilcoxon, de muestras apareadas, para la comparación de 2006 frente a 2008.

Resultados y Discusión

No se produjeron modificaciones significativas de los niveles de dioxinas, mediana 11,56 en 2006 y 12,17 WHO-TEQ g lípido⁻¹ en 2008 ($p=0,569$); de furanos, 9,45 y 10,36, respectivamente ($p=0,877$); o de no-orto PCBs, 10,39 y 9,75, respectivamente ($p=0,163$); pero sí en los PCBs mono-orto, 2,35 y 12,29, respectivamente ($p=0,001$). No hubo cambios significativos en relación con la distancia a la planta por grupos de compuestos. Al analizar los congéneres específicos, se observó en la cercanía de la planta un descenso significativo en el tiempo de 8 furanos y tres no-orto PCBs y un incremento significativo de 6 PCBs mono-orto. En la lejanía de la planta, además de un incremento significativo de 7 PCBs mono-orto, se observó un incremento significativo de un furano y dos PCBs no-orto y un descenso significativo de 5 furanos. El sexo no se asoció significativamente con los grupos de compuestos. La edad, sin embargo, mostró una asociación significativa para los mismos, mayores concentraciones a mayor edad. Los estudios que comparaban los niveles séricos de PCDD/Fs entre las poblaciones cercanas y lejanas a una incineradora no mostraron, en general, valores más altos que en las personas cercanas a la misma^{6,7,8,9,10,11,12}. Tampoco el resto de los estudios de evaluación de la evolución de PCDD/Fs a través del tiempo, estudios pre-post, mostraron aumento diferencial en las inmediaciones de las incineradoras^{13,14,15}.

Conclusiones

Este estudio no muestra aumentos en los niveles séricos de PCDD/Fs en la población cercana a una incineradora moderna. La literatura refuerza esta observación, lo que sugiere que no hay mayor grado de exposición a PCDD/Fs por habitar cerca de plantas de incineración modernas.

Referencias

1. Quaß U, Fermann NW, Bröker G. Chemosphere, 40:1125-9.
2. Quaß U, Fermann NW, Bröker G. Chemosphere, 2004;54:1319-27.
3. Schecter A, Cramer P, Boggess K, Stanley J, Pöpke O, Olson J, Silver A, Schmitz M. J Toxicol Environ Health A, 2001;63:1-18.
4. Needham LL, Naiman DQ, Patterson DJG, Lakind JS. Chemosphere, 2007;67:439-47.
5. Schuhmacher M, Domingo JL, Llobet JM, Lindström G, Wingfors H. Chemosphere, 1999;38:1123-33.
6. Fierens S, Mairesse H, Heilier JF. J Toxicol Environ Health, 2007;70:222-6.
7. Chen HL, Su HJ, Liao PC, Chen CH, Lee CC. Chemosphere, 2004;54:1421-9.
8. Leem JH, Lee DS, Kim J. Arch Environ Contam Toxicol, 2006;51:478-84.
9. Reis MF, Miguel JP, Sampaio C, Aguiar P, Melim JM, Pöpke O. Chemosphere, 2007;67:224-30.
10. Huang HY, Jeng TY, Lin YC, Ma YC, Kuo CP, Sung FC. Inhal Toxicol, 2007;19:339-403.
11. De Felip E, Abballe A, Casalino F, Di Domenico A, Domenici O, Iacovella N, Ingelido AM, Pretolani E, Spagnesi M. Chemosphere, 2008;72:25-33.
12. Zubero MB, Ibarluzea JM, Aurrekoetxea JJ, Rivera J, Parera J, Abad E, Goñi F, López R, Etxeandia A, Rodríguez C, Sáenz JR. Chemosphere, 2009;76:784-91.
13. Evans RG, Shadel BN, Roberts DW, Clardy S, Jordan-Izaguirre D, Patterson DG, Needham LL. Chemosphere, 2000;40:1063-74.
14. González CA, Kogevinas M, Huici A, Gadea E, Bosch A, Bleda MJ, Pöpke O. Epidemiology, 2001;12:365.
15. Nadal M, Perelló G, Schuhmacher M, Cid J, Domingo JL. Chemosphere, 2008;73:901-6.

HUMAN EXPOSURE TO POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS ASSOCIATED WITH CONSUMPTION OF FISH AND SEAFOOD MARKETED IN THE REGION OF VALENCIA (SPAIN).

Olga Pardo, Maria Isabel Beser, Vicent Yusa*

Center for Public Health Research (CSISP), Av. Catalunya, 6 21, 46020, Valencia, Spain.

*Corresponding author: e-mail: yusa_vic@gva.es

Introduction

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are persistent compounds and can accumulate in the environment. The use of Penta- and Octa-BDE formulations has been banned [1] and some restrictions have been imposed on the use of Deca-BDEs in the EU. Likewise, components of the Penta- and Octa-BDE commercial mixtures are considered new POPs under the Stockholm Convention [2]. The predominant route of human exposure to PBDEs is through dietary intake [3], being fish and fish products the main contributors [4]. Once inside the body, PBDEs are prone to accumulation in lipid-rich tissues [4]. Although a Tolerable Daily Intake (TDI) has not still been established, the European Food Safety Authority (EFSA) has reported that exposure of 0.1 µg kg⁻¹ b. w. day⁻¹ or less in humans would be of low concern [5].

The aim of the current study was to determine the levels of eight PBDEs congeners (IUPAC No.: 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183) in fish and seafood marketed in the Region of Valencia (Spain), and to evaluate the dietary intake of PBDEs resulting from the consumption of these foodstuffs.

Materials and Methods

Samples

A total of 90 samples from 17 species of fish and seafood were randomly acquired in local markets, large supermarkets, and grocery stores from the Valencian Region during 2009.

Fish tissue was lyophilised and extracted by Pressurized Fluid Extraction (PLE) with hexane at 100°C, 5 min heat-up time under a pressure of 1500 psi, and three 5 min-static times. The extract was purified with H₂SO₄ and a SPE cartridge. The cleaned-up extract was preconcentrated to dryness under a gentle nitrogen stream at 40°C and redissolved in 0.5 mL of isooctane.

Instrumental analysis

The determination was carried out by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS-MS) using a Finnigan ion trap mass spectrometer PolarisQ 95 (Austin, TX, USA). The oven temperature program was from 80 °C (held for 1.50 min) to 140 °C (held for 1.50 min) at 50 °C/min, then from 140 °C to 220 °C (held for 1 min) at 20 °C/min, then from 220 °C to 280 °C (held for 10 min) at 2 °C/min, and then from 280 °C to 300 °C (held for 5 min) at 30 °C/min. MS-MS conditions and PTV-LV operating conditions were optimised in previous research [6].

Dietary exposure

The daily intake of PBDEs through fish and seafood was calculated using: Daily intake (µg day⁻¹ kg⁻¹ b. w.) = occurrence (µg g⁻¹) x consumption (g day⁻¹ kg b. w. ⁻¹)

Results and Discussion

Median PBDE concentration (as sum tetra- to octa-BDEs) was 255.1 ng kg⁻¹ w.w. The highest

concentration of total PBDEs was 1563 ng kg⁻¹ w.w, in a sample of mackerel. Among eight individually analysed congeners, BDE-47, BDE-99 and BDE-100 showed the highest levels, with BDE-47, the predominant one, presenting a contribution (percentage on total average) of approximately 31% of total PBDEs.

The estimated PBDE daily intake through fish and seafood consumption for adults, extreme consumers and children were found to be about 0.34%, 1.88% and 0.47%, respectively, of the guideline value of 0.1 µg kg⁻¹ b. w. day⁻¹ reported by EFSA, so that exposure would not be a concern.

Conclusions

Taking into account the fish and seafood species considered, the data obtained in the study do not show evidence of risk for the average consumer. This level is comparable to or lower than those reported from other countries. Although the main human exposure to PBDEs is through the consumption of fish products, it should be highlighted that for the evaluation of total human exposure to PBDEs, other foods must be considered (meat products and eggs, dairy products and oils, vegetables) together with other exposure pathways such as dust, water and ambient air.

References

- [1] Directive 2003/11/EC. Official Journal L 042, 15/02/2003
- [2] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.
<http://chm.pops.int/Home/tabid/36/language/en-US/Default.aspx>
- [3] Bocio A, Llobet JM, Domingo JL, Corbella J, Teixidó A, Casas C., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003; 51: 3191-3195.
- [4] Bragigand V, Miard-Triquet C, Parlier E, Boury P, Marchand P, El Hourch M.; Science of the Total Environment, 2006; 368: 615-626.
- [5] European Food Safety Authority (EFSA), EFSA J., 2005; 236:71
- [6] Yusà V, Pardo O, Pastor A, de la Guardia M., Analytica Chimica Acta, 2006; 565:103-11

REMOVAL OF PFOA AND PFOS ALONG A DRINKING WATER TREATMENT PLANT

Flores C¹, Ventura F², Rivera J¹ and Caixach J¹

¹Laboratori d'Espectrometria de Masses/Contaminants Orgànics, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18,
08034 Barcelona, Spain

²AGBAR, Aigües de Barcelona, Av. Diagonal 211, 08018 Barcelona, Spain
e-mail: cintia.flores@idaea.csic.es

Introduction

Perfluorinated compounds (PFCs) have been widely used in industrial and commercial applications for about of 50 years as water and oil repellents, fire retardants, herbicide and insecticide formulations, cosmetics, greases and lubricants, paints, polishes and adhesives. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) are among the PFCs most commonly used and found in the environment ^{1, 2}. Since they are found to be globally distributed, environmentally persistent, bioaccumulative, presents in remote regions and potentially toxic, PFOA and PFOS have increasingly attracted global concerns in recent years and also have been included in the OSPAR List of Chemicals for Priority Action and listing of persistent organic pollutants (POPs) in the Stockholm Convention. Different from other typical POPs, PFOA and PFOS have high water solubility, and thus can exist and easily transport in water environments. So far, they have been detected in wastewater, surface water, groundwater and even tap water throughout the world ³. The application of conventional treatments for removing anionic PFC surfactants from aqueous streams containing these contaminants is restricted by technical and/or economical constraints. Some conventional techniques including biological degradation, oxidation and reduction are difficult to destruct PFOA and PFOS in ambient environments due to their stable properties. The recent studies show that some special techniques such as ultrasonic irradiation under argon atmosphere, zerovalent iron in subcritical water, ultraviolet irradiation and vitamin B₁₂/Ti-citrate reduction in anoxic environment may decompose PFOA or PFOS in solution, but specific conditions and high energy consumption are required. Treatments based on sorption have been demonstrated in many cases are effective and economical method to remove many pollutants. Additionally, the commercial reverse osmosis and nanofiltration membranes were also used to separate PFOS from wastewater efficiently.

Materials and methods

Sampling

Water samples from a drinking water treatment plant were analysed. Sampling was done from 2007 to 2010, one sampling per season, except years 2007 and 2010 that there has been a single sampling in summer. Additionally, groundwater involved in the drinking water treatment plant was analysed. This water comes from wells where it is subjected to stripping and chlorination.

Extraction Method

PFOA (C₇F₁₃COO⁻) and PFOS (C₈F₁₇SO₃⁻) were isolated by liquid-liquid extraction (LLE). Treatment methodology is that published by Barco et al.⁴ with slight modifications. Mass-labelled internal standards (¹³C₄-PFOA and ¹³C₄-PFOS) were added prior to analysis for isotopic dilution quantification and ¹³C₂-PFDA was added at the end of analysis as recovery standard.

Instrumental Analysis

The extracts were analysed by liquid chromatography coupled to electrospray ionisation tandem mass spectrometry (LC/ESI-MS/MS) with a triple quadrupole instrument (TSQ Quantum, Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA). The chromatographic separation was performed by linear gradient elution on a reversed-phase C₁₈ Hypersil Gold column (50 x 2.1 mm, 1.9 µm, Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA) preceded by an C₁₈ X Bridge guard column (10 x 2.1 mm, 2.5 µm, Waters, Mildford, MA, USA). The mobile phase was composed of Milli Q water as solvent A and methanol as solvent B at a flow rate of 200 µL/min. The analyses were carried out in negative ion electrospray and highly-selected reaction monitoring (H-SRM). In H-SRM mode a peak width of 0.1 and 0.7 Da full width half maximum (FWHM) on Q1 and Q3, respectively, and a scan width of 0.01 Da were used. Two transitions for each compound were registered, one for quantification and one for confirmation. A relation between transitions was calculated.

Results and Discussion

PFOS and PFOA have become ubiquitous in the environment. Therefore, special care was taken to prevent contamination from sampling and laboratory material and instrumental parts. The use of H-SRM is an excellent tool to avoid matrix interferences and to improve the precision and sensitivity of the method. Moreover, in order to improve the sensitivity, LLE minimise blank contributions by contamination due to contact with plastic parts of SPE system. Also, LLE are suitable for simultaneous pre-concentration of different families of surfactants (anionic, cationic and nonionic). Finally, this isolated technique allows analysing total-water (water soluble and particle associated).

PFOA and PFOS concentrations detected ranged from 6 to 56 ng/L and 20 to 348 ng/L, respectively, in raw water; from <4 to 30 ng/L and 3 to 46 ng/L, respectively, in treated water samples; and from 10 to 33 ng/L and 49 to 122, respectively, in groundwater. PFOS was the dominant compound found in all samples.

Treatment methods for the removal of PFCs from industrial effluents are needed to minimise the environmental release of these pollutants. In the drinking water treatment plant under study, removal of PFOA and PFOS from aqueous solutions by sorption onto granular activated carbon bed and reverse osmosis has been effective. On the contrary, methods such as pre-oxidation, ultrafiltration, ozonation, sand filtration have not produced any effect on the concentration of the compounds under study. Similarly, as expected, the stripping and chlorination does not produce any reduction in the initial levels of PFOA and PFOS in groundwater.

Conclusions

A specific, selective and sensitive method is presented for the determination and quantification of PFOA and PFOS levels in water samples. This method was applied to samples from different points of a drinking water treatment plant.

The findings indicate that activated carbon adsorption and reverse osmosis are two promising treatment techniques for the removal of PFOA and PFOS from dilute aqueous streams.

Acknowledgments

This work has been developed within the framework of the SOSTAQUA Project (led by Aigües de Barcelona and financed by CDTI, Ingenio 2010 Programme under the CENIT call).

References

1. Schröder HF. *Journal of Chromatography A*, 2003; 1020, Issue 1: 131-151.
2. Hansen KJ, Johnson HO, Eldridge JS, Butenhoff JL, and Dick LA. *Environmental Science & Technology*, 2002; 36: 1681-1685.
3. Fuji S, Polprasert C, Tanaka S, Lien NPH, Qiu Y. *Journal Water Supply: Research Technology-Aqua*, 2007; 56: 313-326.
4. Barco M, Planas C, Palacios O, Ventura F, Rivera J, Caixach J. *Analytical Chemistry*, 2003; 75: 5129-5136.

LEVELS OF PCDD/Fs AND DL-PCBs IN PLACENTA FROM GENERAL POPULATION IN SPAIN

Parera J¹, Fernández MF^{2,3}, Castaño A⁴, Abad E¹, Martrat MG¹, Sauló J¹, Ábalos M¹, Rivera J¹, Jimenez, J.A⁴, Olea N^{2,3}

¹Laboratorio de Dioxinas, Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC; ²Laboratory of Medical Investigations, San Cecilio University Hospital, University of Granada, CIBER de Epidemiología y Salud Pública (CIBERESP), 18071 Granada, Spain; ³On behalf INMA Project;

⁴Environmental Toxicology. CNSA. I.S.Carlos III. 28220 Madrid Spain.

e-mail: eaheco@iiqab.csic.es

Introduction

There is evidence that polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) may adversely affect the health of wildlife and humans¹. Humans are exposed daily to complex mixtures of PCDD/Fs and PCBs mainly via trace amounts present in food². A variety of toxic effects in experimental animals exposed to these chemicals, including immunologic, neurochemical, neurotoxic, carcinogenic and endocrine changes have been reported³. One of the most significant concerns regarding health effects is the influence of these chemicals on future generations, stemming from prenatal and/or postnatal exposure. Pregnant and nursing women pass these pollutants to their babies both trans-placentally and lactationally⁴.

Usually, biomonitoring programs measure levels of dioxins and PCBs mainly in serum and breast milk samples, providing human body burden and postnatal exposure. However, there are few studies on prenatal exposure to PCDD/Fs and dioxin-like PCBs (DL-PCBs). The assessment of placenta samples gives the possibility to analyze the exposure of the fetus⁵. Exposure of pregnant women to these chemicals can lead to toxic effects on mothers and to the fetus by blood circulating through the placenta. Several studies of lower-level PCBs exposure during pregnancy have described associations with decreased birth weight and other growth parameters⁶.

The main objective of this study was to report the levels of PCDD/Fs and DL-PCBs in placenta samples from INMA "INfancia y Medio Ambiente" (Environment and Childhood) Project; a prospective population-based cohort study in Spain. Results were compared with data from recent studies from different geographical locations.

Materials and Methods

50 placenta samples were randomly selected for the INMA study from general population living in five different Spanish areas (10 samples in each one): Basque country, Sabadell, Granada, Asturias and Valencia. Information from pregnant woman was also collected (socio-demographical and occupation characteristics, smoking habits, and maternal diet).

At the laboratory, individual placenta samples were homogenized and freeze-dried, as pretreatment steps. Samples were extracted in a Soxhlet for ~24h with toluene:cyclohexane (1:1) after being spiked with known amounts of mixtures of ¹³C₁₂-PCDD/Fs (EPA-1613LCS, Wellington Lab., Guelph, Canada) and ¹³C₁₂-DL-PCBs (WP-LCS, Wellington Lab., Guelph, Canada). Next, the extracts were rotary evaporated and kept in an oven overnight (105 °C) in order to eliminate the solvents prior to gravimetric fat determination. Afterwards, fat residues were redissolved in n-hexane. Organic components, fat and other interfering substances were removed by treating the n-hexane extracts with silica gel modified with sulphuric acid (44%). Further sample purification is described elsewhere⁷. High resolution gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS) was used for the final instrumental analysis. All analyses were performed on a Trace GC ultra gas chromatograph

(Thermo Fisher Scientific, Milan, IT) fitted with a 60m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm film thickness DB-5ms fused silica column (J&W Scientific, CA, USA) coupled to a HRMS (DFS, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) controlled by a Xcalibur data system. Positive electron ionization (EI+) operating in the MID mode at 10 000 resolving power was used. Quantification was carried out by the isotopic dilution method. The criteria for ensuring the quality of dioxin analysis include the application of quality control (QC) and quality assurance (QA) measures, such as continuous monitoring of laboratory contamination based on the determination of a blank sampled throughout the whole analytical procedure, including extraction, clean-up and quantification⁸.

Results and Discussion

The highest concentrations levels of PCDD/Fs and DL-PCBs, in terms of WHO-TEQ concentration, were found in a placenta sample from Asturias, with a value of 20.13 pg WHO-TEQ/g fat, followed by two samples from Basque Country, while the lowest levels were found in a sample from Basque Country. In the case of DL-PCBs, a similar trend was also observed, showing a sample from Asturias the highest concentration for these compounds, with a value of 13.13 pg WHO-TEQ/g fat. The median value in our study population was 7.8 pg WHO-TEQ/g fat for PCDD/Fs and 3.2 pg WHO-TEQ/g fat for DL-PCBs, respectively.

Levels of chemical residues found in this study were notably lower than those obtained in two Japanese studies, including 21 placentas, with a median value of 34.2 pg WHO-TEQ/g lipid⁹ and to those found in blood samples of subjects randomly selected among residents in Fukuoka City, with a median value of 22.1 pg WHO-TEQ/g lipid¹⁰. Although determinants of exposure – location, age, parity, lactation, BMI and diet, among others- are still under study, in the meantime, we would recommend placentas as an appropriate tissue for exposure assessment in mother-child cohorts because of technical feasibility and biological significance.

Acknowledgements

This work was financed by the Spanish Ministry of Environment-Instituto de Salud Carlos III by contract agreement SEG 1251/07. The authors would particularly like to thank all the participants for their generous collaboration.

References

1. World Health Organization, 1998. Executive summary— Assessment of the health risk of dioxins: Re-evaluation of the tolerable daily intake (TDI). WHO Consultation (Geneva)
2. Fries GF (1995); J. Anim. Sci. 73:1639-1650
3. Geyer HJ, Rimkus GG, Scheunert I, Kaune A, Schramm KW, Kettrup A, Zeeman M, Muir DCG, Hansen LG and Mackay D (2000); The Handbook of Environmental Chemistry. Springer-Verlag, Berlin, 1-166
4. Wang SL, Lin CY, Guo YL, Lin LY, Chou WL, Chang LW. (2004); Chemosphere. 54(10): 1459–1473
5. Schecter A, Startin J, Wright C, Papke O, Ball M, Lis A. (1996) Chemosphere. 32:551–557
6. Sonneborn D, Park HY, Petrik J, Kocan A, Palkovicova L, Trnovec T, Nguyen D, Hertz-Picciotto I. (2008). Paediatr. Perinat. Epidemiol. 22 (3): 202–213
7. Abad E, Sauló J, Caixach J and Rivera J (2000). J. Chromatogr. A 893:383-391
8. Abad E, Llerena JJ, Sauló J, Caixach J and Rivera J (2002). Chemosphere 46:1417-1421
9. Nakano S, Noguchi T, Takekoshi H, Suzuki G, Nakano M (2005). Chemosphere 61:1244–1255
10. Masuda Y, Haraguchi K, Kono S, Tsuji H, Pápke O. (2005). Chemosphere. 58(3):329–344

PBDEs IN ATMOSPHERIC BULK DEPOSITION OF REMOTE HIGH MOUNTAINS LAKES OF EUROPE

Arellano L., Fernández P., Grimalt JO.

Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC). Jordi Girona, 18 - 08034-Barcelona. Catalonia. Spain. Email contact: lourdes.arellano@cid.csic.es

Introduction

High-altitude mountainous ecosystems have been considered as the last pristine and “untouched” environments in the Earth. However, recent studies have revealed that alpine environments, similar to the Polar Regions, are also affected by the transport and deposition of persistent organic pollutants (POPs). The first evidence for the presence of organic contaminants in elevated ecosystems dates back to the 1970s. Despite that, no comprehensive follow-up study was performed until the 1990s, when simultaneously in North America and Europe transport and fate studies of POPs in high-altitude environments were performed^{1,2}. The occurrence of these pollutants in remote regions demands further understanding of their transport and deposition mechanisms. In this sense, the study of their levels and temporal distribution in atmospheric deposition samples constitutes a key factor for gaining insight into the uptake processes of these compounds at a global scale.^{3,4}

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are used as flame retardants in materials like polyurethane foams, plastic for electric and electronic equipments, textiles, etc. They are additives that are mixed directly into the product during manufacture so they do not react with the material, therefore they may migrate out of the product and be released into the environment.⁵ There are three technical PBDE products that have been in use as additive flame retardants, namely PentaBDE, OctaBDE and DecaBDE. PentaBDE primarily consists of ten isomers with BDE-47 and BDE-99 contributing >70 %. OctaBDE contains primarily BDE-183 and DecaBDE consists of the fully brominated BDE-209.^{6,7} PentaBDE and OctaBDE were banned in the European Union (EU) in 2004. PentaBDE is on the list of new chemicals in the Stockholm Convention and the POPs Protocol to the UN ECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. The use of DecaBDE in the EU has been banned since 1 July 2008 according to European Court of Justice, 2008. Few data are available of PBDEs in remote areas of Europe.^{8,9} However their chemical properties suggest that they should also be distributed in high mountains regions such as others persistent organic pollutants.

Objective

The aim of the study is to evaluate PBDEs levels in bulk atmospheric deposition samples regularly collected in the catchments areas of four European remote mountain lakes over a period of 18 months. The selected lakes are representative of different climatic and European mountains regions: Estany Redó (Pyrenees, Spain), Gossenköllesee (GSK) (Tyrolean Alps, Austria), Lochnagar (Scotland, UK) and Skalnate Pleso (Tatra Mountains, Slovakia). The results will allow us to determine seasonal and geographical trends in the atmospheric deposition of these compounds to high altitude regions. Additionally, potential sources regions will be evaluated using the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model.

Materials and method

Bulk deposition samples were analyzed as described in Carrera et al.¹⁰ Briefly, the samples were filtered in situ through pre-weighted glass fibre filter, and the dissolved fraction was recovered by adsorption on solid-phase extraction disks (C18 Empore disks, 47 mm diameter). Freeze-dried glass fibre filters were weighed and extracted by sonication with DCM:Hex, whereas analytes of interest were recovered from C18 disks by sequential elution with methanol, cyclohexane, and DCM. The extracts obtained were further purified by adsorption

chromatography. Quantitative analysis of PBDEs was carried out by GC-MS in negative ion chemical ionization and selective ion recording modes.

Results and Discussion

Global mean PBDEs deposition fluxes to each site are summarized in Table 1.

Of the 14 congeners measured in this study, five were present as major compounds in all four sampling sites: BDE 47, 99, 100, 183 and BDE 209. The most abundant compound in all sites was BDE 209, with levels one order of magnitude higher than the rest of detected PBDEs. For lower brominated congeners, relative concentrations varied as BDE 47 > BDE 99 > BDE 100, BDE 183.

Similar deposition fluxes were found for light BDE congeners between sites, while decaBDE deposition shows significant spatial differences, being Tatra Mts the site with the highest deposition fluxes and the Alps with the lowest.

A seasonal trend in PBDE deposition has been observed in Redon Lake and Skalnate Pleso with the highest levels detected in spring-summer periods. In the case of Redon, these higher levels were also related to air masses coming from North Africa that have crossed over the Iberian Peninsula.

Table 1: Mean atmospheric deposition fluxes of PBDEs to the studied sites.

PBDEs	GOSSENKÖLLESEE		REDON LAKE		LOCHNAGAR		SKALNATE PLESO	
	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
BDE 47	19.5	3.49-89.7	12.9	2.27-29.7	15.86	0.071-77.7	8.91	2.32-44.1
BDE 99	8.01	BDL-29.7	9.09	3.24-17.8	15.00	BDL-95.7	7.44	2.44-19.9
BDE 100	2.57	BDL-6.29	2.50	0.57-5.77	3.42	BDL-16.54	4.13	0.59-26.0
BDE 183	2.22	BDL-9.67	3.22	BDL-10.39	5.38	BDL-19.34	3.68	2.63-16.8
BDE 66	7.15	BDL-26.9						
BDE 153			1.81	BDL-6.77			1.84	BDL-8.41
BDE 154			1.11	BDL-6.99	1.96	BDL-8.71	0.21	BDL-0.86
BDE 209	79.7	BDL-247	97.1	BDL-409	119	BDL-318	161	BDL-704
ΣPBDEs	39.5	10.37-64.6	30.6	9.83-141	41.6	0.43-214	26.2	6.45-74.0

Values in $\text{ngm}^{-2}\text{month}^{-1}$. BDL, below detection limit.

Acknowledgement

We thank Lluís Camarero, Jordi Catalan and Montse Bacardit (Institute of Advanced Studies, CSIC), N. Rose (University College London), U. Nickus and H. Thies (University of Innsbruck) and Evzen Stuchlik (Charles University) for the sampling assistance. This work has been supported by the EU Project EUROLIMPACS (GOCE-CT-2003-505540).

References

1. Kallenborn R. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2006; 63(1):100-107. Review
2. Daly G. and Wania F. *Environ. Sci. Technol.* 2005; 39:385-398.
3. Carrera G., Fernández P., Grimalt J., Ventura M., Camarero L., Catalan J., Nickus U., Thies H.-J., Psenner R.. *Environ. Sci. Technol.* 2002; 36(12):2581-2588.
4. Staelens J., Schrijver A., Van Avermaet P., Genouw G., Verhoest N. *Atmosph. Environ.* 2005; 39(1): 7-15
5. de Wit CA, Herzke D, Vorkamp K. *Sci. Total Environ.* 2010; 408:15, 2885-2918.
6. La Guardia MJ, Hale RC, Harvey E. *Environ. Sci. Technol.* 2006; 40: 6247-6254.
7. Sjödin, A.; Jakobson, E.; Kierkegaard, A.; Marsh, G.; Sellström, U. *J. Chromatogr. A.* 1998; 822, 83-89.
8. Gallego E., Grimalt J.O., Bartrons M., Lopez J.F., Camarero L., Catalan J., Stuchlick E., Battarbee R.. *Environ. Sci. Technol.* 2007;41: 2196-2202.
9. Bartrons M., Grimalt J.O., Catalan J. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41 (17), 6137-6145.
10. Carrera G, Fernández P., Vilanova R.M., Grimalt J.O. *J. Chromatogr. A.* 1998; 823:189-196.

ALTITUDINAL DISTRIBUTIONS OF BDE-209 AND OTHER POLYBROMODIPHENYL ETHERS IN HIGH MOUNTAIN LAKES

Mireia Bartrons^{a,b}, Joan O. Grimalt^a and Jordi Catalan^b

^a Department of Environmental Chemistry. Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDÆA-CSIC). Jordi Girona, 18. 08034 - Barcelona

^b Limnology Unit (CSIC-UB). Centre for Advanced Studies of Blanes (CEAB-CSIC). Accés Cala St. Francesc, 14. 17300 - Blanes

Introduction

We report the presence of BDE-209 in high mountain lakes situated far from pollution emission sources from the Pyrenees and the Tatras. They are softwater oligotrophic lakes, with long ice cover periods (from ca. 4 to 7 months) and cold water temperature during ice-free periods. These conditions involve relatively scarce biomass and simple food webs. We studied the presence of PBDE in microbial biofilms in an altitudinal gradient of lakes and within each lake we studied biofilms on different substrates, namely rock and silt biofilms. Rock biofilms are present in littoral lake areas, whereas silt biofilms are mostly found in the top sediment of deep lake areas. In these relatively shallow mountain lakes, even the deep layers receive enough light for light-based autotrophic growth; thus all microbial biofilms are an amalgam of microalgae (mainly diatoms) and heterotrophic bacteria. However, they differ in the relative proportions of these components or, in terms of processes, in the intensity and duration of autotrophic vs heterotrophic activities and particularly in the time periods in which bacterial activity takes place under anoxic conditions. Anaerobic bacterial activity has been identified as the main pathway for PBDE biodebromination. Therefore, comparison of PBDE distribution in biofilms of lakes at different altitudes enables us to elucidate between air-water exchange and biodegradation as the main mechanism responsible for the altitudinal patterns observed.

Materials and methods

A full description of the analytical method used for analysis of PBDEs is described elsewhere (Vizcaino et al., 2009). Sampling in the Pyrenean and Tatra lakes was performed in July 2004 and September 2005, respectively. Two main types of samples were considered: rock and silt biofilms. Each rock biofilm sample was obtained by scrapping ten stones representing the littoral shore of each lake, at 1 m deep in the shoreline of the lake. A metallic ultra – cleaned brush was used. Silt biofilms were sampled with an Uwitec gravity core sampler). Top layers of 1 cm thickness were sliced from the sediment cores. Samples were kept frozen (-20 °C) until analysis. Samples were fortified with PCB-209 standards and extracted by sonication with 20 mL hexane-dichloroethane (4:1) for 15 minutes. This step was repeated four times and all the extracts (80 mL) were combined and concentrated to a small volume (2-4 mL) by vacuum rotary evaporation. Samples were redissolved in n-hexane and cleaning-up was performed by four successive oxidation steps with sulfuric acid. About 0.5 g of activated copper was added to the extracts containing sulfur. An internal standard of PCB-200 was added before chromatographic analysis. Extracts were analyzed by gas chromatography coupled to negative ion chemical ionization mass spectrometry. The system was equipped with a DB5-MS capillary column (15 m x 0.25 mm x 0.1 µm film thickness) coated with phenyl arylene polymer that is virtually equivalent to 5%-phenyl/95% methylpolysiloxane stationary phase. Helium was used as a carrier gas (1 mL·min⁻¹) and ammonia as ionization gas (2.4·10⁻⁴ Pa). BDE-209 was measured from the intensities of the m/z 487 ion [Br]⁻ and the confirmation ion was m/z 489 [Br]⁻. Limits of detection and quantification were calculated from real samples as the mean of noise signal plus 3 and 5 times respectively the standard deviation. They ranged between 0.1-0.8 and 0.2-1.3 pg g⁻¹, respectively.

Results and discussion

The biofilm concentrations of the most abundant PBDE congeners in the Pyrenean lakes exhibit altitudinal gradients in most cases. These gradients involve concentration increases of about two orders of magnitude between the highest and the lowest altitude lakes but in some compounds and types of samples it may be four orders of magnitude. These gradients evidence the feasibility of PBDE including BDE-209 for long range atmospheric transport. Thus, despite its low volatility, this decabrominated compound can be found in remote mountain lakes situated at 2688 m above sea level. Previous studies reported altitudinal distributions of organohalogen compounds in remote mountain areas (Grimalt et al., 2001) explained by the partial condensation of their atmospheric gas phase standing reserve. The process is consistent with the global distillation effect and requires gas phase transport of semi-volatile compounds such as the organochlorine pollutants of these previous mountain studies. These compounds have volatilities of $10^{-2.5}$ - $10^{-3.9}$ Pa which are similar to those of BDE-47 and BDE-99, $10^{-3.5}$ and $10^{-4.2}$ Pa respectively and are higher than those of BDE-183 and BDE-173/190, $10^{-6.1}$ and $10^{-6.0}$ Pa respectively. In this context, BDE-209 stands out for its low volatility, $10^{-8.3}$ Pa. Accordingly, this compound predominantly occurs in the particulate phase. Despite this association mode, evaluations based on experimentally determined deposition velocities have pointed to a much higher capacity for long-range atmospheric transport of this compound than initially estimated.

Microbial reductive debromination is one of the most important routes for environmental transformation of persistent halogenated compounds. Increasing air temperatures generate longer growing seasons and ice-free periods; productivity rises and littoral environments become richer in organic matter. Higher biofilm thickness and organic matter content increase the formation of anoxic microenvironments during less productive periods of the year in the rock biofilms of the lower lakes. Higher PBDE biodegradation may therefore occur in the lower altitude lakes paralleling the temperature differences. Alternatively, higher rock biofilm thickness could be attributed to higher PBDE dilution and therefore lower concentrations at lower altitudes. However, this hypothesis contradicts the observations of silt biofilms whose thickness is not altitudinal-dependent and their PBDE concentrations also show altitudinal concentration gradients. In this context, the differences in PBDE distributions between silt and rock biofilms are key findings suggesting that reductive dehalogenation of PBDE by anaerobic bacteria, e.g. *Dehalococcoides* sp, is responsible for the patterns obtained. In fact, silt biofilms with higher periods of anaerobiosis and similar organic matter content along the altitudinal gradient show the same PBDE distribution than rock biofilms from low altitude lakes.

Further insight into this degradation effect is obtained when considering the qualitative PBDE changes by compilation of the ratio between each PBDE and total PBDE concentrations for the rock biofilms analyzed in the lakes considered for study shows a clear temperature dependence, i.e. more than 80% BDE-209 at annual average air temperatures of 1°C, and less than 20% BDE-209 at temperatures higher than 4°C. BDE-209 may reach high mountain sites in association to particles and be better preserved at low temperatures (high altitude) than at warm temperatures (low altitude).

References

- Grimalt, J.O., Fernandez, P., Berdie, L., Vilanova, R.M., Catalan, J., Psenner, R., Hofer, R., Appleby, P.G., Rosseland, B.O., Lien, L., Massabuau, J.C., Battarbee, R.W. 2001. *Environmental Science and Technology* 35, 2690-2697.
- Vizcaino, E., Arellano, L., Fernandez P., Grimalt J.O. 2009. *Journal of Chromatography A* 1216, 5045-5051

OCCURRENCE OF POPS IN SEAGULL EGGS FROM SPANISH NATIONAL OR NATURAL PARKS

Vicente, J¹, Santos, J², Olmos, J², Abad, E¹, Ábalos, M¹, Morales, L¹, Bertolero, A³, Martrat, MG¹, Silvia Lacorte¹

¹Department of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Diagnostics and Water Studies, Spanish National Research Council, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Catalonia, Spain. ²Department of Analytical Chemistry, University of Barcelona. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain. ³IRTA, Sant Carles de la Ràpita, Catalonia, Spain.
e-mail: jvbqam@idaea.csic.es

Introduction

The presence of Persistent Organic Pollutants (POPs) in birds has been documented in many countries. Birds have the ability to accumulate POPs through the diet and thereafter are transferred to the eggs¹. Recent studies in breeding-birds areas have reported unexpected high levels of chemical products used in the past in agriculture (pesticides)² and industry (solvents, flame retardants, lubricants, additives)³. These compounds may affect bird condition, behaviour, reproductive and demographic parameters and may lead to serious consequences for the development of the chicks.

Seagull eggs have been proposed as a biomonitoring matrix to determine the presence of contaminants (Stockholm Convention, United Nations Environmental Programme (UNEP) and the Oslo Paris Convention (OSPAR)). Within these guidelines, the aim of the study was to evaluate the occurrence of all priority and emerging POPs included in the Stockholm Convention (May 2009)⁴ using Yellow-legged seagull eggs (*Larus michahellis*) as bioindicators. Samples were collected from the Ebro delta Natural Park, National Park of Galician Atlantic Islands, Cabrera Archipelago National Park and Chafarinas Islands Nature Reserve. Compounds analyzed were polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorinated compounds (OCs), short chain chlorinated paraffins (SCCPs) and perfluorinated compounds (PFCs). Four analytical methods based in selective extraction and gas or liquid chromatography coupled to mass spectrometry were optimized and validated to determine a total of 69 compounds.

Materials and methods

Thirty six eggs of yellow-legged seagull (*Larus michahellis*) were collected from each colony at the lay-out period in 2010. PFCs were extracted from wet samples with solid-liquid extraction using acetonitrile and analysis was performed by liquid chromatography coupled to mass spectrometry (Acquity UPLC connected to a TQD, Waters, USA). Extraction of PCDD/PCDF and DL-PCBs were performed following the USEPA 1613 Method for PCDD/PCDFs and USEPA Method 1688 for DL-PCBs. Instrumental analysis was based on the use of High Resolution Gas Chromatography coupled to High Resolution Mass Spectrometry (HRGC-HRMS) from Thermo Fisher Scientific, Milan, IT. SCCPs, PCBs, OCs and PBDEs were extracted with pressurized liquid extraction (PLE) technique and fractionated with Florisil and alumina. SCCPs, PCBs and PBDEs were analyzed on a Trace GC 2000 series gas chromatograph coupled to a GCQ/Polaris ion trap mass spectrometer (ThermoFinnigan, Austin, TX, USA), working in negative ion chemical ionization while OC pesticides were analyzed by GC-EI-MS (Agilent 6890 GC connected to an Agilent 5973 Network MS, Santa Clara, CA, USA).

Results

Seagull eggs from all colonies presented concentrations of all target compounds. Among PFCs, PFOS was the most ubiquitous compound detected at concentrations between 10 and 89 ng/g-ww., followed by PFNA and PFHxS. PCDDs and PCDFs were detected at levels between 3 - 10 pg WHO-TEQ/g-lw, representing levels higher than the ones legislated in chicken eggs (3 pg WHO-TEQ/g-lw). Marker PCBs were from 5.4 ± 5 ng/g-dw (PCB 28) to 1147 ± 716 ng/g-dw (PCB 153). The Σ PCBs were of 2377 ng/g-dw. Among PBDEs, the congeners detected were BDE 47, 99, 100, 153 and 154 at levels between 1.6 and 1.9 ng/g-dw. SCCP were detected at concentrations between 7.3 and 35.5 ng/g-dw and it is the first time these compounds are identified in seagull eggs from the Iberian Peninsula. Finally, among OC pesticides, "drins" were never detected and DDTs were found at concentrations of 2.5-5.9 μ g/g-dw. HCB, endosulfans, HCBu and γ -HCH were detected at trace concentrations. Among colonies, Ebro delta colony presented the highest levels of most of pollutants, probably due to the proximity to urban and industrialized areas, followed by Cabrera, Chafarinas and Cies.

Discussion

A systematic protocol from sampling to analysis was developed to determine all POPs included in the Stockholm Convention. The protocol included the use of four analytical methods which proved to be high sensitivity and selectivity. Our target specie, Yellow-legged gull, is omnivorous and also opportunistic specie, sedentary within each colony and very common along Iberian Peninsula coasts and their biology makes this specie interesting as a pollution indicator. Results obtained in this pilot study demonstrate that seagulls are able to accumulate POPs and that they are transferred to the eggs. Significant differences were found between the levels of each chemical family in each colony, indicating that the habitat and the anthropogenic activities carried out in each area affect the accumulation of POPs in seagulls. Considering that the sampled areas are National or Natural Parks, areas with high environmental protection, the presence of POPs should be considered a threat to organisms dwelling in these areas. The effects of POPs towards individual seagulls or other animals or at population level are still unrevealed.

Acknowledgements

This study has been financed by the Ministry of the Environment in Spain project [038/2009]. Dr. R. Chaler, D. Fanjul, M. Comesaña are acknowledged for MS assistance, and Miquel Angel for the extraction of PCDD and PCDF from eggs. The Generalitat de Catalunya is acknowledged for permission for sampling in the Ebro delta Natural Park. Cristina García and Javier Zapata, Javier Díaz, and Miguel McMinn are acknowledged for providing the samples.

Bibliography

1. Bustnes, J.O., Fauchald, P., Tveraa, T., Helberg, M., Skaare, J.U., *Environmental International*, 2008; 34: 193-201.
2. Strause, K.D., Zwiernick, M.J., Hyeon, S., Bradley, P.W., Moseley, P.P., Kay, D.P., Park, C.S., Jones, P.D., Blankenship, A.L., Newsted, J.L., Giesy, J.P. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007 26: 1386-1398.
3. Gonzalez, M.J., Fernandez, M.A., Hernandez, L.M. *Environmental Contamination and Toxicology*, 1991; 20: 343-348.
4. Stockholm-Convention-Secretariat, 2009. Decision SC-4/17. Stockholm Convention Secretariat, 488: 1-4.

CONCENTRATION LEVELS AND PROFILES OF PCBs AND PBDEs IN LEATHERBACK TURTLE (*Dermochelys coriacea*) EGGS

Herrero L¹, Marco A², González MJ¹, Gómara B¹

¹Departament of Instrumental Analysis and Environmental Chemistry, IQOG, CSIC

²Estación Biológica de Doñana, CSIC

e-mail: bgomara@iqog.csic.es

Introduction

Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are two families of compounds that are widely distributed in the environment. PCBs are well known as toxic and persistent contaminants that accumulate in living organisms. In the last decades, PBDEs have increased their presence in environmental samples due to their use as flame-retardants all over the world. Both families are of concern mainly due to their bioconcentration capability and their estrogenic properties.

Reptiles are presently considered susceptible to a number of factors which have contributed to the global decline of several reptile species like turtles, crocodilians or lizards ¹. Among them, the leatherback turtle (*Dermochelys coriacea*) is a critically endangered marine megavertebrate that has suffered a drastic decline in their populations, in recent decades, mainly due to anthropogenic impacts such as fisheries by catch, direct harvest off eggs and adults, etc. ². However, the influence of the presence of estrogenic compounds should also be taken into account. The Caribbean region holds some of the globally important nesting aggregations for leatherback turtles, such as the Pacuare Natural Reserve, one of the most important nesting places at the Costa Rica coast.

This study presents the concentration levels and profiles of two families of environmental pollutants of concern (PCBs and PBDEs) found in eggs of leatherback turtles collected at Pacuare Natural Reserve (Costa Rica).

Materials and Methods

Sampling, extraction and clean-up

Eggs of leatherback turtles were collected in nine different nests at the Caribbean coastline of Costa Rica (Pacuare Nature Reserve) in June 2008. Egg samples were collected from nine different nests, lyophilised and stored at 20°C until analysis. Extraction and clean-up procedure was previously described in detail elsewhere ². Briefly, extraction was carried out by matrix solid phase dispersion, freeze-dried egg sample was homogenised with 1:1 (w/w) silica gel:anhydrous sodium sulphate powder. The mixture was ground to become a fine powder, loaded into a column and spiked with a mixture containing ¹³C-labelled congeners. Extraction was carried out with 400 mL of 1:1 (v:v) acetone:hexane mixture. Clean-up was carried out using a multilayer column filled with neutral silica, silica modified with sulphuric acid (44%) and silica modified with KOH (56%). The final fractionation was achieved by using SupelcleanTM ENVITM-Carb SPE cartridges. Two fractions were eluted containing *ortho* PCBs plus PBDEs and the second one containing non-*ortho* PCBs.

Instrumental analysis

PCB congeners were determined by GC coupled to an ion trap detector (GC-ITD) in its tandem operation mode (MS/MS) using a Varian CP-3800 gas chromatograph coupled to a Saturno 2000 ion trap detector (Palo Alto, CA, USA) as previously published ³. The extracts were evaporated to dryness and diluted in a solution containing ¹³C₁₂-labelled PCBs 70, 111, 138, and 170 as recovery standards. A 4 µL aliquot was injected in the PTV mode (100 °C, hold for 0.2 min, and then to 300 °C at 200 °C/min; splitless time 2.0 min) using an apolar capillary column

(VF-5MS 50 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness, Varian). Helium was used as the carrier gas at a constant flow rate of 1 mL/min.

The PBDEs selected, including from tri- to deca-substituted congeners, were determined using a 6890N gas chromatograph coupled with a 5975 quadrupole mass spectrometer (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) working in the electron capture negative ionization mode (ECNI). Standards and samples were injected in hot splitless mode (300 °C, 1 µL; splitless time 2.0 min). A low bleed GC capillary column DB-5MS (15 m, 0.2 mm i.d., 0.2 µm film thickness) purchased from J&W Scientific (USA) was used for separation. All GC working conditions and the quantification method used are detailed previously⁴.

Results and Discussion

The total PCBs and PBDEs concentration levels found in leatherback turtle eggs were different in almost all the nests sampled, being higher for PCBs than for PBDEs. PCBs showed the highest concentrations, ranging from 1.2 to 7.7 ng/g fresh weight (f.w.) (median 3.8 ng/g f.w.). The total concentration was calculated as the sum of the twenty congeners determined, including the most abundant congeners in commercial mixtures (PCBs 28, 52, 101, 138, 153, 170, 180 and 194) and the twelve dioxin-like PCBs (the non-*ortho* PCBs 77, 81, 126 and 169 and the mono-*ortho*-substituted PCBs 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 and 189). Among them, non-*ortho* PCBs were found at the lowest concentrations, in the range 0.003 – 0.019 ng/g f.w. (median 0.006 ng/g f.w.). The PCB profiles were dominated by PCBs 153 and 180, accounting with 27% and 24% to the total PCB concentration, respectively. CB 118 (11%) and CB 138 (12%) were next in abundance, followed by PCBs 28, 52, 101, 105 and 170, which contribute to the total concentration with 4 – 6%. The contribution of the rest of the congeners determined was lower than 1%.

Regarding PBDEs, total concentrations (including the fifteen congeners determined, PBDEs 28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154, 183, 184, 191, 196, 197 and 209) varied between 0.075 and 1.9 ng/g f.w. (median 0.63 ng/g f.w.). The most abundant congeners were those corresponding to the lower bromination degree (*i.e.* from tri- to hexa-BDEs) contributing 96% to the total PBDE concentrations. Among them, the most abundant congener were BDE 47 (accounting with 53%) followed by BDE 100 (21%) and BDE 99 (20%). BDE 209 contributed 3% to the total PBDE concentration. Contributions lower than 2% were found for the rest of the congeners.

Conclusions

The most environmentally relevant congeners of PCBs and PBDEs have been determined in leatherback turtle eggs. Total PCB concentrations were higher than those of total PBDEs. The PCB profiles were dominated by PCBs 153 and 180, contributing more than 50% to the total concentration. In the case of PBDEs, BDE 47 was the predominant, with a contribution to the total PBDEs also higher than 50%.

Acknowledgments

The study was funded by Fundación BBVA. Thanks to Didier Chacón, Daniel González, José Ruiz, David Melero and Zaida Hernández for their help in the collection of samples.

References

1. Gibbons JW, Scott DE, Ryan TJ, Buhlmann KA, Tuberville TD, Metts BS, Greene JL, Mills T, Leiden Y, Poppy S, Winne CT. *Bioscience*, 2000, 50:653–666.
2. Patino-Martínez J, Marco A, Quiñones L, Godley B. *Biological conservation*, 2008, 141:1982-1988.
3. Bordajandi LR, Gómez G, Abad E, Rivera J, Fernández-Bastón MM, Blasco J, González MJ. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52:992-1001.
4. Gómara B, Fernández MA, González MJ, Ramos L. *Journal of Separation Science*, 2006, 29:123-130.
5. Gómara B, Herrero L, González MJ. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 597:121-128.

MONITORING OF PCDD/Fs AND non-ortho PCBs IN AIR BASED ON PASSIVE AIR SAMPLERS. PRELIMINARY RESULTS OF THE SPANISH MONITORING PROGRAMME ON POPs UNDER THE STOCKHOLM CONVENTION.

Muñoz-Arnanz J¹, Roscales JL¹, Morales L², Abad E², Jiménez B¹

¹Departamento de Análisis Instrumental y Química Ambiental, Instituto de Química Orgánica General, IQOG-CSIC; ²Laboratorio de Dioxinas, Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA-CSIC
e-mail: juan.ma@iqog.csic.es.

Introduction

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs) and non-ortho polychlorinated biphenyls (PCBs) are Persistent Organic Pollutants (POPs) whose environmental presence may pose a risk to humans and ecosystems health. Hence, they are regulated by the Stockholm Convention (SC) which Spain, as a member State, ratified in 2004¹.

It is known that POPs undergo long range atmospheric transport and that it is precisely atmospheric transport its main distribution pathway. Consequently, air monitoring becomes a must in the environmental surveillance of these pollutants.

Polyurethane foam (PUF) disks as passive air samplers (PAS) allow for semi-quantitative evaluation of the atmospheric POP levels. Some advantages like their low cost and easy manipulation explains its common use today in air monitoring studies^{2,3}.

Since 2008 and following the recommendations of the SC, Spain implemented a permanent program of air monitoring based on the use of PUFs. In this study, results from 2008 and 2009 regarding atmospheric levels of PCDD/Fs and non-ortho PCBs in locations throughout the national territory are presented. Special focus is given on seasonal trends and differences between urban and rural/remote locations.

Material and Methods

Sampling

PUF disks (14 cm diameter, 1.35 cm thick) were first pre-cleaned by soxhlet extraction with solvents of high purity. To avoid contamination, they were transported in glass containers and assembled in stainless steel domed chambers at the sampling sites. Six remote/rural locations and four urban sites were chosen as sampling points. PUFs were deployed and collected every 3 months around each season's change.

Analytical Procedure

Samples were soxhlet extracted during 24 h with petroleum ether. The analysis of PCDD/Fs and non-ortho PCBs was performed by gas chromatography coupled with high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS) on a Trace GC ultra gas chromatograph (Thermo Fisher Scientific, Milan, Italy) coupled to a high resolution mass spectrometer (DFS, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany). Positive electron ionization (EI+) was used operating in the MID mode at 10,000 resolving power. Quantification was carried out by the isotopic dilution technique.

Results and Discussion

The median values measured for PCDD/Fs and non-ortho PCBs in each location are shown in Figure 1. Although generally in the same order of magnitude, non-ortho PCBs were always detected at higher levels than PCDD/Fs throughout all sampling locations. The

occurrence of both PCDD/Fs and non-*ortho* PCBs was generally higher in urban than in rural areas which was expected and in agreement with other studies^{4,5}. There were, however, some exceptions such as the cases of Noia and Cap de Creus. In these two remote areas, levels of PCDD/Fs were similar or higher than those in cities like Huelva and La Coruña. Additionally, non-*ortho* PCBs were more abundant in both Noia and Cap de Creus than in Huelva. There is no clear explanation as to why a heavily industrialized city as Huelva could present lower atmospheric amounts of the study POPs than some remote/urban areas. Consequently, additional studies on the wind influence and other variables are needed.

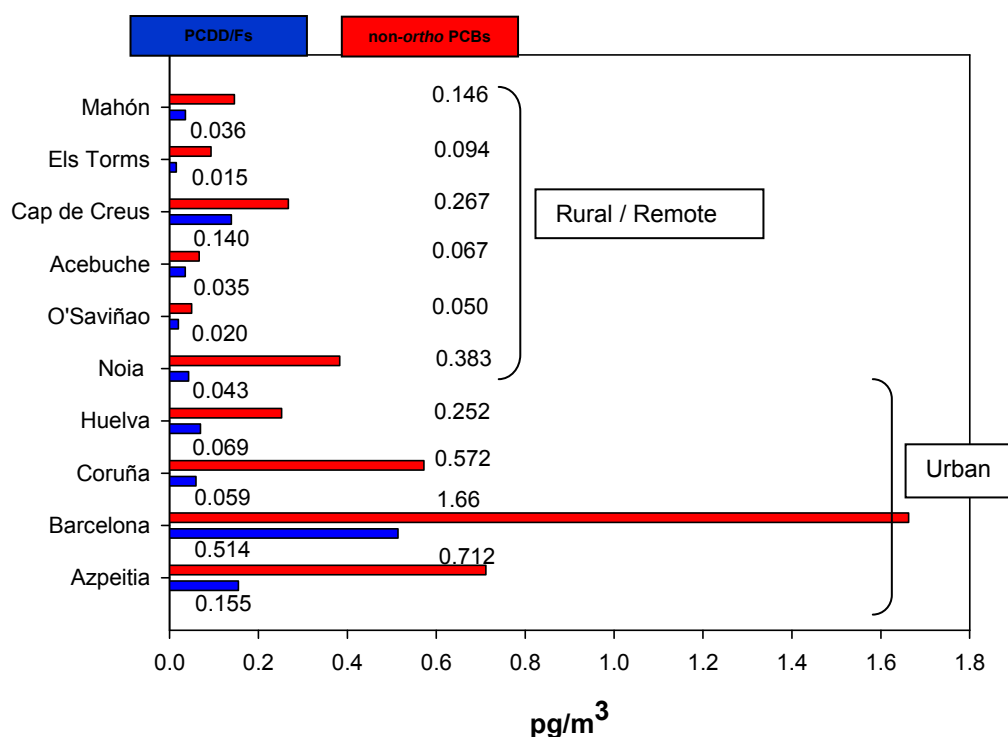


Figure 1. Median atmospheric concentrations of PCDD/Fs (blue) and non-*ortho* PCBs (red) in 6 rural/remote and 4 urban sampling points.

Focusing on a seasonal perspective, the profile for PCDD/Fs was very similar in urban and rural locations (Figure 2) reaching maximum concentrations in winter and fall, and minimum values in spring and summer. This behavior has been previously described⁵ and might be mainly associated to the higher ratio of combustions due to operational heating systems during the cold seasons. Moreover, OH radical is postulated to photochemically react and degrade PCDD/Fs in the atmosphere. Thus the lower atmospheric concentration of this radical that takes place in fall and winter seasons in the northern hemisphere may be contributing to PCDD/Fs abundance behavior as well. The profile of non-*ortho* PCBs was clearly different in both types of locations (Figure 2). The peak levels in urban areas, where more acute sources are expected, occurred in spring and summer, and they were probably related to the higher degree of volatilization that these compounds experience under higher temperatures. In rural sampling points where the sources are assumed to be diffuse, the pattern was more complex. There was a repetition of peaks and valleys in time but it didn't seem to be directly correlated with temperature.

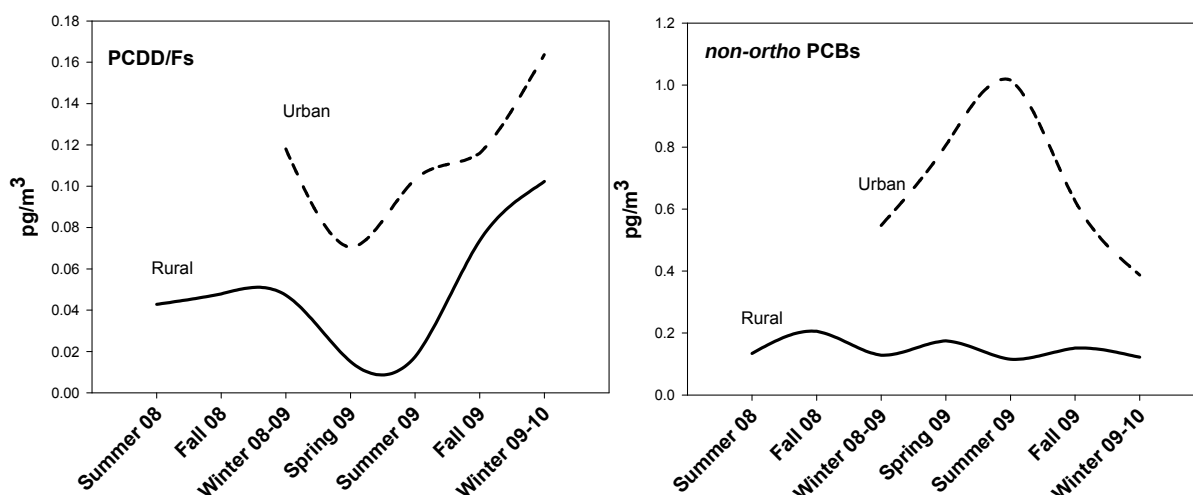


Figure 2. Abundance profile in rural/remote and urban areas for PCDD/Fs and non-ortho PCBs.

Conclusions

Due to the yet small number of measurements, several questions remain unanswered today related to the occurrence of PCDD/Fs and non-ortho PCBs in some areas of Spain. The maintenance in time of air monitoring programs for pollutants becomes essential in order to gain a solid knowledge regarding not only their geographical distribution but also their seasonal behavior. Even more important, the maintenance in time is absolutely necessary for the construction of temporal trends and the study of these POPs' fate.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Ministry of the Environment and Rural and Marine Affairs for the financial support.

References

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants; United Nations Environment Programme. <http://chm.pops.int>
2. Harner T, Pozo K, Gouin T, Macdonald A-M, Hung H, Cainey J, Peters A. *Environmental Pollution*, 2006; 144:445-452.
3. Mari M, Schuhmacher M, Feliubadaló J, Domingo JL. *Chemosphere*, 2008; 70:1637-1643.
4. Harner T, Shoeib M, Diamond M, Stern G, Rosenberg B. *Environmental Science and Technology*, 2004; 38: 4474-4483.
5. Cleverly D, Ferrario J, Byrne C, Riggs K, Joseph D, Hartford P. *Environmental Science and Technology*, 2007; 41: 1537-1544.

NIVELES DE DIOXINAS EN CENIZAS DE INCENDIOS FORESTALES

Fernández-González V.¹, Viñas-Diéguez L.⁴, Franco-Hernández M.A.⁴, Fernández-Martínez G.³, Fernández-Villarrenaga V.³, Muniategui-Lorenzo S.¹, López-Mahía P.^{1,2}, Prada-Rodríguez D.^{1,2}

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidade da Coruña, Campus da Zapateira, 15071 A Coruña, España;

²Instituto Universitario de Medio Ambiente, Universidade da Coruña, Pázo de Lóngora, Lians, 15179, Oleiros, A Coruña, España

³Servicios de Apoyo a la Investigación, Universidade da Coruña, A Coruña, España

⁴Centro Oceanográfico de Vigo, Instituto Español de Oceanografía, Vigo, España
e-mail: vfernandez@udc.es

Introducción

Las cenizas resultantes de la combustión de la madera y otra materia orgánica son la principal fuente de PCDD/Fs en suelos afectados por incendios forestales. Un mes después de un incendio forestal, la concentración de PCDD/Fs en suelos quemados es superior a los no quemados, observándose en algunos casos cambios en la distribución de los congéneres individuales, inducidos por el fuego y las altas temperaturas alcanzadas^{1,2}.

Las dioxinas presentes en este tipo de cenizas pueden ser arrastradas por el agua de lluvia, hacia arroyos y ríos, y finalmente llegar al mar. En este recorrido, son susceptibles de afectar a los distintos ecosistemas que se encuentren a su paso y a los organismos que en ellos residen. Ésto, unido a su conocida toxicidad, hace que su estudio sea de gran interés.

Galicia es una zona frecuentemente afectada por incendios forestales, así por ejemplo en agosto de 2006 fueron afectadas grandes zonas de las provincias de A Coruña y Pontevedra que supusieron el 85% de la superficie calcinada de toda la comunidad.

Generalmente, los PCDD/Fs se analizan en el aire, suelos, etc., y cuando se determinan en cenizas, éstas proceden normalmente de procesos de combustión de fuentes estacionarias industriales (incineradoras, centrales térmicas, industria pesada y cementera). En este trabajo se estudiará la presencia de PCDD/Fs en cenizas procedentes de incendios forestales de distintos tipos de vegetación, se analizará su equivalente tóxico, los perfiles de congéneres que presentan y se tratará de establecer una relación con el tipo de biomasa quemada. Además se determinará la presencia de otros biomarcadores característicos de estos procesos como HAP y HAP alquilados, reteno, n-alcanos, n-alquenos, n-alcanoles, alquilbencenos, terpenos, triterpenos etc., que confirman la procedencia de las muestras.

Materiales y Métodos

Muestras

Las muestras analizadas son cenizas recogidas en montes gallegos afectados por incendios forestales en distintas localizaciones próximas a la costa en la provincia de Pontevedra: Matamá, quema de helechos y eucaliptos; Cangas, quema de tojo y monte bajo; Moaña, quema de eucalipto y Riomao, quema de pino.

Análisis instrumental

La metodología empleada para la determinación de PCDD/Fs está basada en el método EPA 1613, revisión B. Las muestras sobrecargadas con los congéneres marcados con C13 (Wellington EPA1613 LCS) se extraen con tolueno en Soxhlet automático durante 8 horas y los

extractos obtenidos se purifican con una columna de sílice multicapa (ácida/básica/neutra), una columna de alúmina básica y una columna de carbón (AX-21/CELITE) utilizando un sistema automático de purificación de muestras FMS Power-Prep

El extracto final redissuelto con el patrón de jeringa Wellington EPA1613 ISS, se analizó mediante HRGC/HRMS a una resolución de 10,000 y modo SIR con un espectrómetro de sector magnético Thermo Finnigan MAT95 XP equipado con 2 cromatógrafos. La separación de los isómeros de PCDD/Fs se llevó a cabo con una columna DB-5MS (60 m x 0.25 mm x 0.1 μ m) y se cuantificaron mediante dilución isotópica, obteniéndose de esta forma los valores de WHO-TEQ individuales y totales.

Los biomarcadores de quema de biomasa se determinan por cromatografía de gases con detección de espectrometría de masas (GC-MS) en *full scan*, con un analizador de trampa iónica (Thermo Finnigan, Polaris-Q) y utilizando una columna DB-XLB (60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m).

Resultados y Discusión

Del análisis de los resultados obtenidos se puede observar que los niveles más altos de dioxinas y furanos se encuentran en la muestra que corresponde a la quema de eucalipto (Moaña), con 2.14 pg g^{-1} WHO-TEQ, mientras que las cenizas procedentes de la quema de pino (Riomao) son las que presentan los valores más bajos (0.093 pg g^{-1} WHO-TEQ). Los perfiles en estas muestras también son diferentes, destacando en la muestra de Moaña los congéneres OCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, y 1,2,3,6,7,8-HxCDD, mientras que en las cenizas de Riomao los congéneres más abundantes son OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y 2,3,7,8-TCDF. Las dibenzo-*p*-dioxinas octacloradas (OCDD) son características de valores de fondo debido a sus bajas presión de vapor, solubilidad en agua y biodegradabilidad. El equivalente tóxico de la muestra procedente de la quema de eucalipto (Moaña), es muy superior al obtenido en las demás muestras, con una concentración de 2,3,7,8-TCDD de 0.113 pg g^{-1} , aproximadamente 4 veces superior al resto de las muestras.

Conclusiones

Al analizar muestras de cenizas procedentes de varios incendios forestales de distintos tipos de vegetación, se observan diferencias en los perfiles de PCDD/Fs tanto en concentración como en equivalente tóxico. La mayor concentración es la correspondiente a la ceniza de quema de eucalipto (Moaña), con un equivalente tóxico de 2.14 pg g^{-1} WHO-TEQ. Además se han encontrado en todas las muestras marcadores característicos de quema de biomasa, como HAP alquilados, entre los que destaca el reteno (metil, isopropil-fenantreno), trazador típico de quema de coníferas, y alquil-naftalenos, así como sus derivados oxigenados. También se encuentran terpenos y triterpenos, n-alcanos, n-alquenos, n-alcanoles o alquilbencenos, que confirman la procedencia de las muestras.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión del Proyecto CTM2007-60148/MAR. Además nos gustaría agradecer a Bruno Cambeiro, José Antonio Soriano y Jessica Bargiela del IEO, la recogida de muestras.

Referencias

1. Kim E.J., Oh J.E., Chang Y.S. *The Science of the Total Environment*, 2003; 311:177-189.
2. Martínez M., Díaz-Ferrero J., Martí R., Broto-Puig F., Comellas L., Rodríguez-Larena M.C. *Chemosphere*, 2000; 41:1927-1935.

Seminarios Técnicos

DIOXIN INCIDENTS: INTEGRATED SCREENING AND CONFIRMATION ANALYSIS FOR INCREASED PRODUCTIVITY AND SPEED

Krumwiede D, Silcock P

Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany

e-mail: dirk.krumwiede@thermofisher.com

Introduction

During the German Dioxin crisis in early 2011 about 4700 farms were temporarily closed - most of them in Lower Saxony, northern Germany - causing heavy economic impact and severe consumer concern. The crisis started when levels of PCDD/F in poultry meat and eggs exceeding the permitted European ML limits were found. During the escalation of the crisis it became a topic for the German parliament, finally resulting in the presentation of an action plan by the German agricultural Minister Ilse Aigner.

A German firm had supplied up to 3000 tons of contaminated fatty acids meant for industrial usage to about 25 feed makers. The German government estimated that up to 150,000 tons of the final feed product could have been contaminated thereby.¹

Like in many other previous Dioxin incidents a number of effects could be observed here again:

- Heavy economic impact on the affected products
- Contaminated feed was at the start of the incident
- Affected Dioxin laboratories were suddenly flooded with samples
- A typical specific congener pattern helped to clarify potential causes

The objective of this study is to discuss strategic and scientific approaches and tools which potentially can help to avoid or at least better treat with similar incidents. Main topics are an integrated approach for Dioxin / Furan screening and confirmation analysis, the advantages of GC / triple quadrupole MS for screening analysis and the feasibility to speed up the sample preparation for higher productivity and speed in screening analysis.

Results from ongoing research studies with several collaborating laboratories will be presented.

Materials and methods

Experiments were carried out using the Thermo Scientific DFS GC high resolution magnetic sector MS and the Thermo Scientific TSQ Quantum XLS GC triple quadrupole MS.

Different sample preparation approaches for investigating the potential for simplification in screening analysis were undertaken using e.g. equipment from FMS.

Results and Discussion

Studies from several laboratories (see acknowledgements) including our own results have shown that high performing GC triple quadrupole MS (GC-MSMS) technology provides the necessary selectivity, sensitivity and precision to allow quantitative screening analysis at levels of interest according to European regulations.²

The full isotope dilution analysis approach including all ¹³C labeled standards as described in official confirmation analysis methods, e.g. EPA 1613, can be applied (Fig. 1). While lower LOQs and higher analysis precision at the lowest required concentrations make GC sector field MS (GC-HRMS) the mandatory analytical tool for obtaining a legally safe decision in confirmation analysis this new tool for screening allows to preselect those samples which need to be confirmed. This can increase the laboratory productivity considerably allowing to report

results faster, which potentially limits the economic damages especially in crisis situations. GC-MSMS for Dioxin screening features a number of advantages over biological techniques including the full applicability of isotope dilution technique, data processing as done for GC-HRMS including direct TEQ deduction and the full congener pattern information. As will be shown contaminated samples from the German dioxin crisis showed a typical specific pattern, which helped to identify the potential source of the contamination incident. Due to its flexibility GC-MSMS might be used in routine for other applications like e.g. pesticides and only turned into a Dioxin screening device in times of crisis. High performing GC-MSMS technology is due to its sensitivity not prone to deliver false negatives.

As it can be used independently of other techniques GC-MSMS might be the technology of choice to carry out screening of feed ingredients and additives before they are mixed into the final feed product. This could be a preventive tool for avoiding future incident cases.

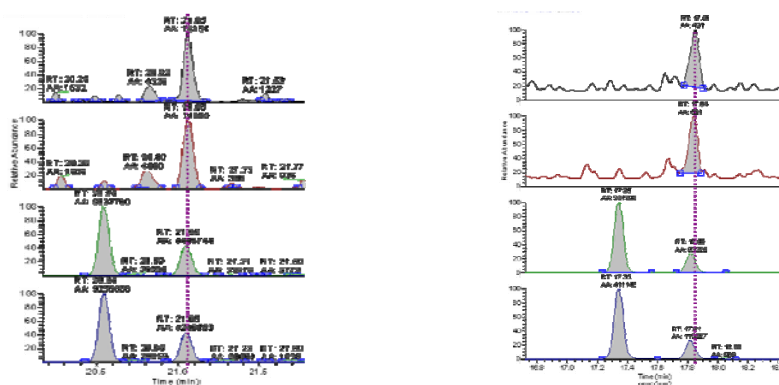


Fig. 1: GC-MSMS screening (left) and GC-HRMS confirmation analysis (right) of buffalo milk samples, tetra Dioxin mass traces shown, absolute amounts of native TCDD: ca. 150 fg (left) and ca. 15 fg (right)

The most prominent bottleneck in terms of speed for the PCDD/F analysis process is certainly the sample preparation. Approaches to simplify the extract cleaning process for screening analysis were applied to different sample types leading to different results for different matrices. Increased quadrupole resolution has been investigated for additional selectivity in this context. Regarding the simplification of the sample preparation it should be noted that an increased rate of false positives due to interferences might be sustainable at least for some sample types if the overall efficiency in the combination of screening and confirmation is still at a high rate.

Conclusions

GC-MSMS proves to be a useful tool for doing quantitative screening analysis at ML levels in a number of matrices. In combination with GC-HRMS confirmation analysis it can increase the efficiency of the sample flow in the laboratory significantly. Ongoing and future studies need to demonstrate if a simplified and thus faster sample preparation is feasible for screening analysis.

Acknowledgements

To the CVUA Freiburg, Germany and to the ISS Rome, Italy for their collaboration and for providing some of the here presented results.

References

1. Citation of numbers and facts from diverse established German public news media, e.g. Spiegel, Süddeutsche Zeitung, etc.
2. Iacovella N, Ingelido AM, Felip, E, Brambilla G, Godula M, Huebschmann HJ, Triple-Quadropole GC-MS/MS Technique for PCDD, PCDF and DL-PCB Determination in Milk, poster Nr. 107 (abstract Nr. 1242), Dioxin 2010, San Antonio

DETERMINATION OF DIOXIN-LIKE AND NON-DIOXIN-LIKE POLYCHLORINATED BIPHENYL CONGENERS IN FOODSTUFFS AND ANIMAL FEED USING THE AGILENT 7000 TRIPLE QUADRUPOLE GC/MS SYSTEM

José Juan Rivero³, Perter Fürst¹, Thorsten Bernsmann¹, Dominik Baumeister¹, Chris Sandy²

¹ Chemical and Veterinary Analytica Institute (CVUA-MEL); ²Agilent Technologies UK Ltd,

³Agilent Technologies Spain Ltd

e-mail: jose.rivero@agilent.com

Introduction

Two methods have been developed on the Agilent 7000 Triple Quadrupole GC/MS system for the analysis of polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in foodstuffs and animal feed. The methods were shown to give linear response over the required concentration ranges. In addition, quantitative results for dioxin-like PCB (dl-PCB) congeners down to low pg TEQ/g levels and non-dioxin-like PCB (ndl-PCB) congeners at levels below 1 ng/g product were in good agreement with values obtained using a GC-High Resolution mass spectrometer. This application note demonstrates the determination of the 12 dl-PCB comprising eight mono-ortho PCB congeners (# 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 and 189) and four non-ortho PCB congeners (# 77, 81, 126 and 169) as well as the six ndl-PCB congeners (# 28, 52, 101, 138, 153 and 180) that are also known as "Indicator PCB" congeners.

Sample Preparation and Analysis

The most frequently used methods for the determination of PCDD, PCDF, dl-PCB congeners and ndl-PCB congeners in foodstuffs and animal feed combine fat extraction (for example, Soxhlet or extraction with organic solvents) with cleanup steps using different column chromatographies such as silica gel coated with sulfuric acid, florisil, alumina, and active carbon. The final extracts are collected as three fractions containing the mono-ortho PCB congeners and indicator PCB congeners, non-ortho PCB congeners and PCDD/F, by eluting with various solvents. After addition of a syringe spike of ¹³C- labelled PCB internal standards, the extracts were evaporated under a gentle stream of nitrogen and subsequently reconstituted with toluene and analyzed with GC/MS/MS. The PCDD/F fraction was reconstituted with 20 µL of toluene, the non-ortho PCB fraction with 40 µL of toluene and the mono-ortho/indicator PCB fraction with 250 µL of toluene.

Eighty samples of four different foodstuffs and animal feed: animal feed (n = 45), cows' milk (n = 11), meat (n = 19) and liver (n = 5) were extracted and analyzed using a GC-High Resolution Mass Spectrometer (GC-HRMS) at a resolution of R = 10,000. The same sample vials were then transferred to the Agilent 7000 Triple Quadrupole GC/MS system and reanalyzed. It shows the comparative sample results (total TEQ-dl-PCB, upperbound values) of the two sets of measurements expressed as the percentage difference between the results obtained by the GC-HRMS and GC/MS/MS analyses. The agreement between the results obtained for the total of the 12 dl-PCB congeners on the GC-HRMS and the GC/MS/MS system for foodstuffs and animal feed samples at levels above 1 pg TEQ/g were within the range of ± 10%. The comparative results for the 68 foodstuffs and animal feed samples that gave total dl-PCB results less than 1.2 TEQ pg/g.

The agreement between the results obtained for the sum of the 12 dl-PCB congeners on the

GC-HRMS and the GC/MS/MS system for foodstuffs and animal feed samples at levels between 0.1 and 1 pg TEQ/g was within the range of $\pm 15\%$. Only those animal feed samples with total dl-PCB congener concentrations below 0.1 TEQ pg/g gave some results with percentage differences greater than 15%.

The analyses were performed on an Agilent 7890 GC and an Agilent 7000 Triple Quadrupole GC/MS system. The 7890 Series GC was configured with a carbon dioxide cooled Multimode Inlet (MMI) and an HT-8 50 m $\times$ 0.22 mm, 0.25 μ m capillary column.

The GC instrument conditions for the mono-ortho PCB congeners and the GC instrument conditions for the non-ortho PCB congeners was developed, and also the MS parameters, common to both sets of PCB congeners. The 7000 Triple Quadrupole GC/MS was operated in MS/MS-EI (electron ionization) Multiple Reaction Monitoring (MRM) mode. Each analyte and its associated ^{13}C internal standard (ISTD) were measured using two different precursor ions and two different product ions.

Results and discussions

The multiple reaction monitoring (MRM) chromatograms for the native mono-ortho and ndl-PCB congeners, with an analysis time of 50 minutes. The multiple reaction monitoring (MRM) chromatograms for the native non-ortho PCB congeners, with an analysis time of 33 minutes. All PCB congeners were measured using ^{13}C -labelled internal standard (ISTD) calibration. Seven-point ISTD calibration curves were created using calibration standard solutions at the concentrations was between 0,05-50pg/ul for mono-ortho and 0.1 to 10pg/ul to ndl-PCB congeners, respectively.

Conclusions

The Agilent 7000 Triple Quadrupole GC/MS system provides linear, reproducible and sensitive detection of dl-PCB congeners in foodstuffs and animal feed samples down to low pg TEQ/g values. Comparison of analytical results for foodstuffs and animal feed samples by GC-HRMS and GC/MS/MS indicates the suitability of the Agilent 7000 Triple Quadrupole GC/MS system for the routine screening of dl-PCB congeners in foodstuffs and animal feed that meets the requirements of European Union legislation.

Additionally, the Agilent 7000 Triple Quadrupole GC/MS system has been shown to determine total ndl-PCB congeners in foodstuffs and animal feed samples at concentration levels of 1 ng/g product and below, which is also in good agreement with results obtained by GC-HRMS.

References

1. EPA Method 1668, Revision A: Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS.
2. Commission Regulation (EC) No 1883/2006 of December 19, 2006, Laying down methods of sampling and analysis for the official control of levels of dioxins and dioxin-like PCBs in certain foodstuffs."
3. C Sandy, "Determination of Polychlorinated Dibenzop-dioxins (PCDD) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDF) in Foodstuffs and Animal feed using the Agilent 7000 Triple Quadrupole GC/MS System," Agilent Technologies publication 5990-6594EN (2010).
4. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of December 19, 2006 Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.
5. Commission Regulation (EC) No 152/2009 Annex V letter B of January 27, 2009 Laying down the methods of sampling and analysis for the official control of feed.
6. Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council of 7 May 2002, on undesirable substances in animal.

WATERS, RECIENTES DESARROLLOS EN EL ANÁLISIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES Y CONTAMINANTES EMERGENTES

Miguel Ángel Cortés

Waters Corporation
e-mail: miguel_angel_cores@waters.com

Introducción

Los contaminantes orgánicos persistentes son una amplia gama de productos químicos, a menudo fuertemente halogenados. Los COP comúnmente conocidos son PCB y dioxinas, sin embargo, hay 12 clases de compuestos que figuran en el Convenio de Estocolmo, que van desde los PCB y dioxinas Aldrin, DDT y hexaclorobenceno. Todos los COP tienen varias cosas en común, son muy persistentes en el medio ambiente, rara vez en proceso de degradación como muchos otros productos químicos. Hay un creciente número de «candidato» COP, compuestos de interés como PBDE, HBCD (BFR) y compuestos perfluorados PFOS y PFOA, Fármacos, PAH, Perturbadores Endocrinos y Pesticidas.

La Legislación de los niveles tanto en Alimentos como en muestras Medioambientales viene siendo cada vez más estricta y más amplia en el tiempo, generando en definitiva la necesidad de los laboratorios de entender estos compuestos y realizar análisis de alta calidad para determinar sus niveles en matrices pertinentes.

El análisis del medio ambiente es muy largo alcance, con contaminación posible de una cada vez más amplia gama de fuentes, tanto naturales como de origen humano. Los requisitos legislativos y reglamentarios son muy diversos, siendo altamente dependientes de la región, con algunos acuerdos globales.

Las dioxinas fueron los primeros compuestos a controlarse estrictamente dentro de la legislación de seguridad alimentaria, los límites más bajos de los contaminantes químicos y son uno de los más comúnmente probados grupos de compuestos. Alimentos y niveles ambientales de COP están muy estrechamente relacionados, con los alimentos que los animales comen siendo la principal fuente de problemas con niveles elevados de productos animal/animal. Por ejemplo: -Los huevos de granja, al aire libre, tienen niveles más altos de COPs en comparación con huevos de batería (fábrica!!!!), ya que cada vez que el ave picotea algunos granos del suelo, también ingiere algo de ese suelo; casi todos los suelos tienen un mínimo de contaminantes orgánicos persistentes; estos niveles luego se bioacumulan (al no excretarse se acumulan en el cuerpo de aves) tan gradualmente con el tiempo, que aumentan los niveles. Las gallinas de batería sin embargo al no ingerir suelo, sólo grano puro, no tienen una acumulación de contaminantes orgánicos persistentes en sus cuerpos ni en huevos.

Las dioxinas y los PCB son analitos clásicos de instrumentos de sector magnético, hay una serie de razones, que van desde reglamentos a requisitos estrictos del método oficial. Actualmente muy pocos métodos requieren utilizar un instrumento de sector magnético en análisis de confirmación, sin embargo, requisitos como resolución > 10.000 (definición de altura valle/5% 10%) y la sensibilidad necesaria actualmente, significan que solo los instrumentos de sector magnético capaz de satisfacer la reglamentación.

Los “candidatos” más recientes a contaminantes orgánicos persistentes tienen estructuras y propiedades mucho menos adecuadas para separación por GC, por ejemplo HBCD puede analizarse para una concentración total por GC/MS, sin embargo tiene un número de diastereoisómeros cuyas estructuras se interconvierten a temperaturas elevadas. Es habitual analizar específicamente los 3 diastereoisómeros principales (a veces 5) por lo que requiere separación de LC para evitar la posibilidad de conversión térmica. PFC por otro lado tiene estructuras altamente polares, por lo que para estos compuestos LC es por mucho la técnica de determinación más adecuada. Nuevos contaminantes emergentes como Perturbadores endocrinos, compuestos Farmacéuticos y los Plaguicidas de última generación requieren también métodos de análisis por UPLC.

Los nuevos sistemas de detección por Espectrometría de Masas en Tandem con niveles de sensibilidad inalcanzables hasta ahora, habitualmente con ionización por Electrospray, acoplados a técnicas cromatográficas como UPLC, así como nuevas técnicas de ionización a presión Atmosférica acoplados a Cromatografía de Gases permiten abordar el análisis de estos contaminantes emergentes de una forma fácil y fiable

Pósters

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TELÉFONOS MÓVILES

Egea S¹, Font R, Moltó J., Blasco P., Conesa J.A.

¹I.U. de Ingeniería de los Procesos Químicos, Universidad de Alicante
P.O. Box 99, 03080 Alicante (Spain). Phone: +(34) 96 590 38 67 Fax: +(34) 96 590 38 26
e-mail: silvia.egea@ua.es

Introducción

Las características y la rápida evolución de la mayoría de los aparatos eléctricos y electrónicos en el mercado, hace que estos queden obsoletos cada vez más rápidamente, con lo que los residuos derivados (RAEE) se incrementan considerablemente. Según la UNEP (United Nations Environment Programme), cada año se generan en todo el mundo entre 20 y 50 millones de toneladas de este tipo de residuos¹.

Los RAEE pueden clasificarse como peligrosos debido a las sustancias de las que están compuestos (metales pesados, retardantes de llama halogenados, cromo hexavalente, etc), es por ello que su gestión debe realizarse de forma adecuada. En este sentido, la Directiva Europea 2002/96/EC², promueve la reutilización, reciclado y valorización de estos residuos.

El estudio que se presenta, contempla la posible valorización de este tipo de residuos mediante un adecuado tratamiento térmico, analizando las emisiones derivadas.

Materiales y Métodos

Materiales

Como residuo electrónico representativo se utilizó un teléfono móvil (NOKIA mod.6100). El teléfono se desmontó separando los elementos con los que se prepararon las siguientes muestras:

- Circuito electrónico impreso (CE): placa de fibra de vidrio recubierta de resina fenólica (con retardante de llama bromado, TBBA) y metales conductores (Cr, Fe, Pb, Pt,...).
- Carcasa (CM): co-polímero de ABS/PC.
- Residuo Electrónico (RE): mezcla CE/CM en relación 1:1 en peso.

Procedimiento experimental

Se han analizado las emisiones (óxidos de carbono, compuestos volátiles, compuestos semivolátiles, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), policlorodibenzo-p-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) y policlorobifenilos similares a dioxinas ("dioxin-like PCBs")) derivadas de la descomposición térmica de los tres tipos de residuo bajo diferentes condiciones de temperatura y atmósfera (Tabla 1).

Muestra	Temperatura (°C)	Masa (mg)	Atmósfera	Caudal (mL/min)
CE	850	350	Aire/N ₂	300
CM	850 y 500	130	Aire/N ₂	300
RE	850	130	Aire/N ₂	300

Para la realización de los experimentos de pirólisis y combustión se utilizó un horno horizontal de cuarzo³. La muestra se deposita en el interior de una navetilla de cuarzo que es introducida en el interior del horno a velocidad constante y controlada (1 mm/s). El muestreo de los gases emitidos se realiza a la salida del reactor.

Para cada material se realizaron tres experimentos por cada una de las condiciones de atmósfera y temperatura: uno para el análisis de gases y volátiles recogidos en bolsas Tedlar®, otro para el análisis de semivolátiles y PAHs retenidos en resina poliaromática Amberlita® XAD 2, y un tercero para el análisis de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas, que fueron adsorbidos en otra resina XAD 2.

Resultados y Discusión

Gases, volátiles y semivolátiles:

La Tabla 2 muestra los resultados los compuestos mayoritarios para cada experimento. En general los rendimientos en atmósfera inerte son superiores que en atmósfera oxidativa. El mayor rendimiento de HC ligeros se obtiene para la pirólisis a 850°C de la carcasa del móvil. Se han identificado más de 100 compuestos semivolátiles, siendo el fenol y el estireno los compuestos mayoritarios. De los 16 PAHs prioritarios, el mayoritario fue naftaleno, con rendimientos de hasta 22922 mg_{compuesto}/kg_{muestra}.

Tabla 2. Análisis de las emisiones de los tres materiales.

	Pirólisis (mg _{compuesto} /kg _{muestra})				Combustión (mg _{compuesto} /kg _{muestra})			
	CE 850°C	CM 500°C	CM 850°C	RE 850°C	CE 850°C	CM 500°C	CM 850°C	RE 850°C
Gases y compuestos volátiles mayoritarios								
Óxidos de carbono:								
CO ₂	19225	49503	47879	35606	250499	316725	754072	743999
CO	29235	14336	56646	45965	35053	77569	99815	105794
H ₂ O	60	22	54	56	12	20	12	12
Hidrocarburos ligeros mayoritarios:								
metano	3504	1700	19055	15187	1996	952	12611	13563
etileno	725	1552	14555	7528	444	1796	9820	6553
propileno	258	1202	3793	3091	120	1096	2256	1942
benceno	2143	1202	30308	11070	1295	2199	23845	15887
tolueno	425	14774	19161	1575	227	3500	14934	5996
xilenos (o-, m-, p-)	81	12372	3305	160	2	2974	2543	634
TOTAL hidrocarburos ligeros	7521	39191	96436	43093	4332	15676	69481	47403
Compuestos semivolátiles mayoritarios								
16 PAHs mayoritarios:								
naftaleno	5545	188	16669	22922	2684	183	12802	16306
acenaftileno	331	nd	10398	15577	224	nd	9632	17453
fenantreno	1253	9	5254	9695	863	nd	4834	8495
fluoreno	286	15	3713	4152	446	nd	6366	3687
TOTAL 16 PAHs	5288	243	44711	62402	8632	224	41654	55340
Otros compuestos semivolátiles mayoritarios:								
estireno	nd	nd	13986	28926	nd	nd	22352	28800
fenol	94115	359556	45634	45920	13056	104434	33375	32277
TOTAL semivolátiles	125391	407172	154880	184635	30718	208745	141379	140442

PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas:

Llama la atención que el máximo contenido en PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas se obtuvo en la combustión a 500 °C de la carcasa del teléfono móvil, con un valor total de 867 pg_{I-TEQ}/g y de 17 pg_{WHO(2005)-TEQ}/g, respectivamente. La Figura 2 muestra el perfil de los 17 isómeros tóxicos de PCDD/Fs para los experimentos de combustión.

Agradecimientos

El apoyo para la realización de este trabajo ha sido facilitado por la Generalitat Valenciana mediante los proyectos Prometeo/2009/043/FEDER y ACOM2010/043, y también por el MCT mediante el proyecto CTQ2008-05520.

Referencias

1. UNEP (United Nations Environment Programme), 2005. Early warning on Emerging Environmental Threats, No. 5.
2. Directiva 2002/96/EC del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, Bruselas, vol. L37/24.
3. Moltó J., Font R., Gálvez A., Conesa J.A., J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2009. 84, 68–78.

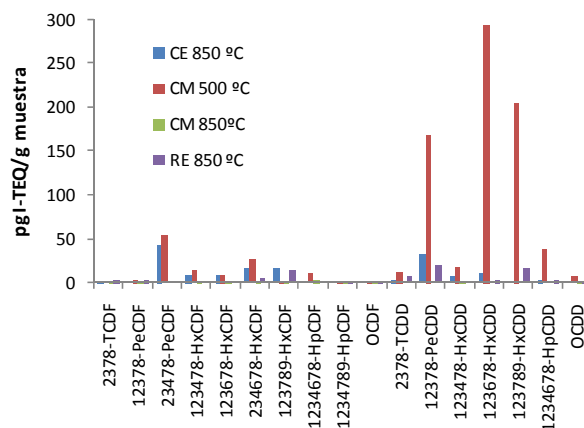


Figura 1. PCDD/Fs obtenidos en atmósfera oxidativa.

DESARROLLO DE UN MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE NORBORNENOS HALOGENADOS MEDIANTE GC-MS

Barón E¹, Eljarrat E¹, Barceló D^{1,2}

¹Departamento de Química Ambiental, IDAEA, CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona;

²Institut Català de Recerca de l'Aigua (ICRA), Parc Científic i Tecnològic de la Universitat de Girona, Pic de Peguera 15, 17003 Girona.

e-mail: ebgqam@cid.csic.es

Introducción

Los Norbornenos Halogenados (NHs) son una familia de compuestos clorados usados como substitutos del Mirex, un retardante de llama prohibido debido a su elevada toxicidad hacia los invertebrados marinos. Dentro de los diferentes NHs, los compuestos aquí estudiados incluyen el Dechlorane plus (DP) con sus isómeros *syn*- y *anti*-, el mono-aducto del DP (DPMA), el Dechlorane 602 (Dec 602), el Dechlorane 603 (Dec 603) y el Dechlorane 604 (Dec 604). Dado que el Mirex se sigue encontrando a niveles significativos en el medio ambiente a pesar de estar prohibido desde los años 80, también ha sido incluido en el estudio.

Los NHs han sido encontrados en muestras ambientales tales como sedimentos, aire y polvo doméstico^{1,2}, así como en muestras biológicas como por ejemplo en peces y huevos de aves². Así pues, el objetivo de este estudio es el desarrollo de una metodología analítica que permita la determinación de estos compuestos en diferentes matrices ambientales y bióticas. La mayoría de las publicaciones existentes analizan estos compuestos mediante equipos de cromatografía de gases (GC) acoplado a espectrometría de masas de alta resolución (HRMS). Pero estos instrumentos son muy costosos y no están al alcance de todos los laboratorios. Por eso, el desarrollo de una metodología que permita analizarlos por GC-MS de baja resolución (LRMS) facilitaría su aplicación en un mayor número de laboratorios, y por consiguiente, serviría para la obtención de un mayor número de datos que ayuden al conocimiento de su presencia, distribución y acumulación en biota.

Materiales y Métodos

Preparación de muestra

Las matrices de este trabajo incluyen sedimentos, fangos de depuradora y peces. En primer lugar, se dopa la matriz con los patrones de cuantificación que son los mismos que se utilizan para la determinación de polibromodifenil éteres (PBDEs): BDE-77, BDE-181 y ¹³C-BDE209.

La extracción de la muestra consiste en una extracción por líquidos presurizados (PLE) llevada a cabo mediante un equipo automático ASE 350 (Dionex, Sunnyvale, CA, USA). En el caso de los sedimentos, se realiza una extracción y purificación simultánea gracias a la introducción de un adsorbente junto a la matriz en la celda de extracción. Así, se introduce 1g de muestra mezclada con alúmina y cobre en una proporción 1:2:2, en una celda de extracción de 22 mL previamente rellena con 6 g de alúmina. El volumen restante se rellena con Hidromatrix. Posteriormente se evapora el extracto y se reconstituye a un volumen final de 50µL.

Si se trabaja con fangos, se introduce 1g de muestra mezclada con cobre (1:2) en una celda de 10 mL, relleno el volumen restante con Hidromatrix. Tras la extracción, se lleva a cabo el proceso de purificación que se inicia con un ataque ácido sobre el extracto, seguido de una extracción en fase sólida (SPE) con cartucho de Silica seguido de otro de Alúmina. El extracto resultante se evapora y se reconstituye de forma análoga a los sedimentos.

Por último, en el caso de los peces, se introduce 1g de muestra en una celda de 10 mL rellenando el volumen restante con Hidromatrix. A continuación, se determina gravimétricamente la materia grasa extraída. Después, se inicia el proceso de purificación reconstituyendo la grasa en 20 mL de hexano y realizando un ataque ácido con H₂SO₄ concentrado. Después se hace una SPE con cartucho de alúmina, evaporando y reconstituyendo de forma análoga a las otras dos matrices.

Análisis instrumental

Se ha optimizado un método de análisis mediante GC-MS operando en modo de ionización química negativa (NCI) y con una columna capilar DB-5MS de 15 mm x 0.25 mm, con 0.1 µm de espesor. Los parámetros que se han optimizado, junto con los valores probados, son: gas reactivo (NH₃ y Metano), caudal de gas portador (25, 30, 35, 40, 45mL/min), temperatura de la fuente (175, 200, 225, 250, 300°C), energía de ionización (50, 100, 150, 200 ev) y energía de emisión (80, 100, 150, 200 ev). Se ha trabajado también con impacto electrónico (EI) pero los resultados obtenidos han sido peores que con NCI.

Se ha trabajado en modo SIM (Selective ion monitoring) seleccionando dos iones para cada compuesto, el primero se utiliza para la cuantificación, mientras que el segundo para la confirmación.

Resultados y Discusión

Se ha logrado una buena separación cromatográfica de todos los analitos de interés, con tiempos de retención entre 17 y 23 min. En cuanto a los parámetros del MS, las condiciones de trabajo óptimas han sido: metano como gas reactivo, caudal de gas de 45 mL/min, temperatura de la fuente de 175°C, energía de ionización de 150 ev y energía de emisión de 200 ev. Con estas condiciones de trabajo, los límites de detección obtenidos se mueven entre 0.1 y 5 pg inyectados.

Conclusiones

Se ha logrado desarrollar un método para la determinación de DP, DPMA, Dec 602, Dec 603, Dec 604 y Mirex mediante instrumentos de GC-LRMS, proporcionando límites de detección válidos para la determinación de los niveles ambientales.

Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través de los proyectos CEMAGUA (CGL2007-64551/HID) y SCARCE (Consolider-Ingenio 2010 (CSD2009-00065)), por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino a través del proyecto IMPAR, y por la Fundación BBVA a través del proyecto BROMACUA.

Referencias

1. Sverko E, Tomy GT, Marvin CH, Zaruk D, reiner E, Helm PA, Hill B, McCarry BE. *Environ. Sci. Technol.* 2008; 42: 361-366.
2. Shen L, reiner EJ, MacPherson KA, Kolic TM, Sverko E, Helm PA, Bhavsar SP, Brindle ID Marvin CH. *Environ. Sci. Technol.* 2010; 44: 760-766.
3. Guerra P, Fernie K, Jiménez B, Pacepavicius G, Shen L, Reiner E, Eljarrat E, Barceló D, Alae M. *Environ. Sci. Technol.* 2011; 45: 1284-1290.

CREACIÓN EN LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO DE UNA UNIDAD DE ANÁLISIS DE DIOXINAS Y DIBENZOFURANOS

Gutiérrez B¹, Lara-Gonzalo A¹, Pisonero J¹, Sanchez Uría J.E²

¹ Unidad de Ensayos Medioambientales
Servicios Científico-Técnicos - Universidad de Oviedo
Campus de Mieres, Gonzalo Gutiérrez Quirós s/n, 33600 Mieres (Asturias), España
Tlf. 985458059, e-mail: gutierrezbeatriz@uniovi.es

² Departamento de Química Física y Analítica Universidad de Oviedo.

Introducción

Por medio de la presente comunicación, en modalidad de póster, queremos dar a conocer la reciente creación de una nueva Unidad de Análisis de Dioxinas, Furanos y Compuestos derivados, integrada dentro de la Unidad de Ensayos Medioambientales de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo radicados en el Campus de Mieres. Dicha unidad cuenta con un equipo de Cromatografía de Gases de Alta Resolución, modelo Trace GC Ultra, con detector de Masas de Alta resolución (HRGC-HRMS) de la firma Thermofisher, modelo DFS ThermoFisher Scientific, así como el equipo de preparación de muestras, modelo TRP Total-Rapid-Prep/2 Extraction + Clean up+ Concentration y demás equipamiento auxiliar como equipo Soxhlet completo, evaporador de muestras, modelo Pasvial Sample Concentration (ThermoFisher), mufla/estufa..., ubicado en laboratorios totalmente acondicionados adecuadamente para el trabajo a desarrollar. En un periodo de dos meses estará operativo para hacer análisis de los citados contaminantes en muestras de origen ambiental, principalmente suelos, aguas y aire.

Llevar a cabo el análisis de este tipo de contaminantes va a ser necesario de una manera rutinaria, en los próximos años, en el Principado de Asturias toda vez que el Consorcio para la Gestión de Residuos del Principado de Asturias, Sociedad Anónima (COGERSA), instalará un Horno Incinerador de Residuos, en sus instalaciones de La Zoreda (Serín), que estará operativo el año 2015. Esta Unidad de Análisis de Análisis de Dioxinas, Furanos y Compuestos derivados permitirá dotarnos de autonomía de manera que, determinaciones que en otro momento hubieron de realizarse fuera de la Comunidad Autónoma, puedan ser resueltas ahora aquí. Del mismo modo, podremos desarrollar investigaciones sobre el tema que nos permitan mejorar los protocolos desarrollados hasta la fecha.

En la citada comunicación, además de las razones para su creación en Asturias, se detallaran las razones para su incorporación a la Unidad de Ensayos Medioambientales del Campus de Mieres y, finalmente los planes a corto y largo plazo de dicha nueva unidad.

BACKGROUND PCDD/FS AND PCBS LEVELS IN SEDIMENTS FROM THE SPANISH NORTHERN ATLANTIC COAST

Gómez S.^{1,2}, Gorri, D.², Irabien, A.²

¹ Servicios Científico-Técnicos de Investigación (SCTI), Universidad de Cantabria, Edificio de Laboratorios de I+D, Plaza de la Ciencia s/n, 39005 Santander, Cantabria, Spain

² Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, Avda. de los Castros s/n, 39005 Santander, Cantabria, Spain.

E-mail: gomez@s@gestion.unican.es

Introduction

Persistent Organic Pollutants (POPs) have become of increasing concern at a global scale due to their potential risk to cause adverse effects, to bioaccumulate through the food chain, to persist in the environment or to be transported across long distances. Different international instruments and agreements have resulted from this issue with the aim to protect human health and the environment ^{1,2}. Most of these POPs consist of chemical substances which are not produced and used any longer, or by-products unintentionally released during some industrial processes that, once in the environment they can enter the aquatic systems and deposit in sediments, or even they can enter the food chain. There is clearly a need to identify and quantify levels of POPs in the environment by monitoring them in sediments, which act as indicators of the different anthropogenic pressures to the environment for long periods of time, in order to gain insight of the current status and a base for further evaluation of the efficiency of the control instruments.

Little information is there available regarding POPs in sediments from the Spanish Northern Atlantic Coast ^{3,4,5} and specially, regarding polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) there is no available reference in any environmental matrix. Bearing this in mind, the aim of this work is to provide background concentrations of PCDD/Fs, dioxin-like and marker PCBs in Spanish northern coastal sediments, sampled in the Cantabria region, and to compare them with reported values for coastal sediments from other low contaminated areas and with sediment quality guidelines.

Materials and Methods

Surface coastal sediments (0-10 cm) were collected from six sites located at the estuaries of Asón River (Santoña Site), Pas-Pisueña River (Mogro Site) and Nansa River (Tina Menor Site), in the Cantabrian region, on the Northern Atlantic Spanish Coast. Physico-chemical characterization of sediments was carried out in order to determine organic matter and the fines fraction (< 63 µm).

Analytical methodology was based on Soxhlet extraction with toluene after samples spike with 15 ¹³C-PCDD/Fs and 12 ¹³C-dl-PCBs to check the recoveries. The fractionation and clean-up was carried out in an automated solid phase extraction (SPE) Power Prep™ System (FMS, Inc, MA, USA). Instrumental analysis was performed by high resolution gas chromatography (HRGC) coupled to high resolution mass spectrometry (HRMS) according to EPA method 1613. Quantification was done according to the isotope dilution technique. Final results were expressed in WHO₁₉₉₈-TEQ.

Results and Discussion

All the studied PCBs congeners were detected in the analyzed samples, showing their ubiquity in coastal sediment samples from Northern Spain. Marker PCBs ranged from 385.5 pg/g dry-

weight (d.w.) to 4060.9 pg/g d.w. with a uniform congeners distribution at all sites and a clear predominance of PCB 153, PCB 138, which are the most abundant congeners in commercial PCBs products (Aroclor 1260). Marker PCBs and dl-PCB concentrations are well correlated ($R^2=0.90$) showing possible common sources.

The concentration of Σ_{17} PCDD/Fs ranged from 0.15 pg/g d.w. to 3.99 pg/g d.w. and on average PCDDs contributed about 65 % to the total amount of Σ_{17} PCDD/Fs. The congener pattern of PCDD/Fs in sediments was characterized by a clear predominance of OCDD, contributing on average 54 % to the total Σ_{17} PCDD/Fs concentrations, which in general it characterizes a typical environmental sink profile in different media. PCDD/Fs and dioxin-like toxicity was in the range 0.08 – 0.52 pg WHO₁₉₉₈-TEQ_{dl-PCBs+PCDD/Fs}/g d.w., where Σ_{17} PCDD/Fs concentrations were much lower than dl-PCBs, which constituted by far the largest proportion of the toxic equivalent with 75% of the total WHO₁₉₉₈-TEQ_{dl-PCBs+PCDD/Fs}, and indicating that a complete characterization of the TEQ values for sediments requires to consider not only dioxins and furans but also dioxin-like PCBs. Mean sediment quality guideline quotients were calculated taking into account the 3 families of contaminants, showing no exceedance of screening values for marine sediments at any stations due to the fact that the detected concentrations were among the lowest ever reported for dioxins in marine sediments. Furthermore, an evaluation of background levels from the North-East Atlantic Coast allowed to define a baseline concentration of around 1 pg/g total WHO₁₉₉₈-TEQ in coastal sediments.

Table 1. Average PCDD/Fs and PCBs levels in sediments

	PCBs			PCDD/Fs		WHO-TEQ _{DL-PCBs+PCDD/Fs}
	Σ_6 marker PCBs (pg/g)	Σ_{12} dl-PCBs (pg/g)	Σ_{12} dl-PCBs (WHO-TEQ pg/g)	Σ_{17} PCDD/Fs (pg/g)	Σ_{17} PCDD/Fs (WHO-TEQ pg/g)	
Santoña Site	406.8	155.35	0.12	1.77	0.07	0.19
Mogro Site	3752.55	643.25	0.15	0.83	0.05	0.2
Tina Menor Site	2130.75	388.6	0.27	2.59	0.1	0.37

Conclusions

PCDD/Fs and dl-PCBs have been reported for the first time in sediments from the Spanish Northern Atlantic Coast, getting background concentrations, and marker PCB levels have been surveyed at new sites never studied before also in the Cantabria region.

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) in the framework of Project CTM2006-00317. Sonia Gómez Lavín acknowledges PTA2009-1811-I financial support from the MICINN for a contract. Servicios Científico-Técnicos de Investigación (SCTI) from University of Cantabria and Servicios de Apoyo a la Investigación from Universidad de A Coruña are also acknowledged for the HRMS analytical measurements and sample preparations.

References

1. 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.
2. UNEP, 2004 UNEP, Stockholm convention on persistent organic compounds (2004).
3. Antizar-Ladislao, B., Journal of Environmental Monitoring, 2009; 11:85-91.
4. Bustamante, J., Albisu, A., Bartolomé, L., Prieto, A., Atutxa, A., Arrasate, S., Anakabe, E., de Diego, A., Usobiaga, A., Zuloaga, O., International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2010; 90, 722-736.
5. Gómez, S., Gorri, D., Irabien, A. Environmental Monitoring and Assessment, 2011; 176, 385-401.

¿LA APLICACIÓN DE RESIDUOS COMO ENMIENDA ORGÁNICA EN SUELOS AGRÍCOLAS ES UNA PRÁCTICA SEGURA?

Martínez MA¹, Fernandez C², Sanz P¹, De la Torre A¹, Navarro I¹, Alonso E¹, Pablos MV², Pro FJ², González-Doncel M², Porcel MA², Beltran E², Martín F², Herraez I³, Miranda F³, Carbonell G²

¹CIEMAT, Departamento de Medio Ambiente, Avda. Complutense 22, 28040 Madrid,

²Laboratorio de Ecotoxicología, Departamento de Medio Ambiente, INIA. Crta. La Coruña, km 7, 28040 Madrid, Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, UAM, 28050 Madrid

e-mail: ma.martinez@ciemat.es

Introducción

Los cambios socioeconómicos de las últimas décadas, el desarrollo de la industria en sus diferentes sectores, el incremento desorbitado de los núcleos de población y su focalización, o las prácticas altamente consumistas en que nos movemos, han provocado un incremento considerable en la producción de residuos orgánicos, concretamente RSU compostados y lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales.

La utilización de la fracción orgánica de estos residuos como enmienda agrícola, ofrece beneficios y riesgos aceptables tanto al suelo como a las plantas y constituye una de las mejores salidas medioambientalmente sostenible de los residuos. Sin embargo, los contaminantes orgánicos no parecen ser técnica o económicamente fáciles de eliminar en las plantas de tratamiento de aguas residuales o en las plantas de compostaje. Por este motivo, si se considera esta posible aplicación de los residuos, podría haber problemas debido a la peligrosidad, y capacidad de bioacumulación de estos compuestos a lo largo de la cadena trófica. Consecuentemente, tanto España como los distintos Estados de la Unión Europea han planteado la revisión de las dos Directivas Europeas relativas a la aplicación de RSU compostados¹ y lodos de EDAR² en suelo con fines agrícolas, al objeto de establecer nuevos límites de los contaminantes considerados en un principio e incrementar el número de sustancias analizadas, principalmente en lo que respecta a compuestos orgánicos emergentes. Dentro de este grupo de sustancias se engloban: fármacos, productos de higiene personal, parabenos, hormonas esteroideas y compuestos orgánicos persistentes (COP).

El Ministerio de Ciencia e Innovación, consciente de la problemática anteriormente planteada ha concedido un proyecto de Investigación dentro del Plan Nacional I+D+i, de título: Contaminantes emergentes: Consecuencias ambientales del uso de residuos como enmiendas agrícolas. Valoración ecotoxicológica y estudios de transferencia al medio ambiente (CECAREA), Ref.: CTM2010-19779-C02-01 y 02. El principal objetivo de este proyecto es la evaluación de la peligrosidad y transferencia de: polibromodifenil éteres, decabromodifenil etano, declorane plus, perfluorooctano sulfonato, galactoxide y tonalide, desde RSU compostados y lodos de EDAR a suelos, aguas de lixiviación y escorrentía, cultivos y organismos terrestres invertebrados tras su aplicación como enmienda agrícola. El presente trabajo pretende dar a conocer los estudios experimentales planteados para su consecución.

Materiales y Métodos

El proyecto CECAREA propone la utilización de forma conjunta de metodologías analíticas y biológicas para conocer, además de la concentración de los compuestos seleccionados, los efectos que éstos pueden ocasionar a los organismos tanto del suelo como del agua. Microcosmos terrestres (sistemas multiespecie MS-3), ensayos de transferencia a plantas superiores (tomate y espinaca) y estudios de semi-campo (mesas de escorrentía), serán las

herramientas experimentales utilizadas para el evaluar el destino y efectos de los contaminantes orgánicos emergentes en condiciones reales. El empleo de los sistemas MS 3 proporcionará de manera conjunta y en tan solo 21 días, información del destino y efectos de los polibromodifenil éteres, decabromodifenil etano, declorane plus, perfluorooctano sulfonato, galaxolide y tonalide sobre microorganismos, plantas e invertebrados del suelo. Adicionalmente, los estudios de semi-campo supondrán un paso más en la aproximación hacia una situación real. Teniendo en cuenta que existe la posibilidad de que estos contaminantes puedan alcanzar cursos de aguas superficiales o profundas, se utilizarán mesas de escorrentía con sistemas de recogida de aguas de lluvia (lixiviación y escorrentía) que permitan conocer la peligrosidad, comportamiento y destino de los compuestos considerados. Adicionalmente, el modelo informático de EcoGestión de Purines y Estiércoles (EGPE) se adaptará para el caso de aplicación de RSU compostados y lodos de EDAR en suelos agrícolas, y aportará conocimiento a la Evaluación global de Riesgo Ambiental del uso de residuos.

Objetivos

Los objetivos globales del proyecto se centran en:

1. Obtener información científica acerca de las valoraciones ecotoxicológicas de una selección de contaminantes orgánicos emergentes, por su presencia en los lodos de EDAR y RSU compostados.
2. Aportar datos sobre la caracterización analítica de residuos, sobre todo de los contaminantes emergentes, de cara a la creación de bases de datos.
3. Evaluar la transferencia de dichos contaminantes desde los residuos que los contienen hacia compartimentos abióticos: agua superficial y subterránea (escorrentía y lixiviación) y compartimentos medioambientales bióticos: cultivos e invertebrados terrestres.
4. Evaluar el potencial de bioacumulación de estos contaminantes y su transferencia a través de la cadena trófica en ecosistemas terrestres.
5. Considerar el riesgo de intoxicaciones secundarias en vertebrados superiores (aves y mamíferos) debido a la ingesta de alimento contaminado tras la aplicación de RSU compostado y lodos como enmienda agrícola.
6. Evaluar el riesgo potencial de la aplicación de RSU compostados y lodos en suelos agrícolas, mediante la adaptación del modelo de EcoGestión de Purines y Estiércoles (EGPE) a este tipo de residuos.

Conclusiones

La realización del proyecto propuesto, permitirá evaluar por primera vez en España la peligrosidad y transferencia de contaminantes orgánicos emergentes (PBDE, DBDPE, DP, PFOS, galaxolide y tonalide) desde RSU compostados y lodos de EDAR a los suelos tras su aplicación como enmienda agrícola. Los resultados obtenidos pueden servir como base científica para llevar a cabo posteriormente evaluaciones de riesgo ambiental de sustancias, mezclas complejas o residuos, utilizados como enmiendas agrícolas.

Agradecimientos

El presente trabajo está cofinanciado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional, FEDER (Proyecto: CTM2010-19779-C02-01 y CTM2010-19779-C02- 02)

Referencias

1. Directiva 1999/31/CE del Consejo de la Unión Europea, de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos. DO L 182 de 16.7.1999, 1-19.
2. Directiva 86/278/CEE del Consejo de la Unión Europea, de 12 de junio de 1986, relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura. DO L 181 de 4.7.1986, 2-12.

COMPARATIVA ENTRE LOS NIVELES DE PCBS Y HAPS EN EL MATERIAL PARTICULADO DE UN MEDIO URBANO Y RURAL EN CANTABRIA (ESPAÑA).

Arruti A., Fernández-Olmo I., Irabien A.

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria,
e-mail: arruti@unican.es

Introducción

La caracterización química del material particulado (PM) presente en el aire ambiente permite identificar especies que son especialmente perjudiciales para la salud, como metales pesados, HAPs o PCBs. Dicha caracterización química está estrechamente relacionada con el origen del PM y condiciona sus posibles efectos sobre la salud; la identificación de fuentes locales es una importante herramienta para poder disminuir las emisiones y cumplir los requisitos establecidos por las directivas de calidad del aire¹.

El muestreo en zonas rurales y urbanas permite calcular el impacto urbano de determinados contaminantes, que se define como el ratio entre la concentración del contaminante estudiado en medio urbano y rural; el impacto urbano permite determinar posibles fuentes de emisión locales².

Materiales y Métodos

Puntos de muestreo

Los puntos de muestreo seleccionados en el presente trabajo están situados en Santander (fondo urbano) y en Los Tojos (rural). La ciudad de Santander (182700 habitantes en 2009) está ubicada al norte de una amplia bahía; a unos 10 Km al SO se halla una zona industrial relacionada principalmente con la metalurgia y la industria de las ferroaleaciones. Los Tojos (434 habitantes en 2009) es un pueblo ubicado en la zona interior de Cantabria, en la reserva natural del Saja-Besaya. Pese a ubicarse en una zona rural, se encuentran algunas instalaciones industriales no muy alejadas de Los Tojos: Torrelavega (30 Km NE, área industrial relacionada principalmente con la generación de energía, la industria química y la industria de la pulpa y el papel), una central térmica de carbón (65 Km SO) y una cementera (35 Km S).

Análisis instrumental

El muestreo de las PM₁₀ en Santander se realiza mediante un captador de alto volumen (caudal de operación: 30 m³/h) durante 24 h utilizando filtros de fibra de vidrio (150mm de diámetro). El muestreo de las PM₁₀ en Los Tojos es realizado por parte del CIMA de la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria mediante un captador de bajo volumen (caudal operación: 2.4 m³/h) durante 48 h utilizando filtros de fibra de cuarzo (47mm de diámetro). El muestreo se realiza durante el año 2008.

El análisis de los 16 US-EPA HAPs en PM₁₀ se lleva a cabo de acuerdo a la Norma UNE-ISO 16362 *Determinación de HAPs en fase particulada por cromatografía líquida de alta resolución*; la norma utilizada está recomendada por el Real Decreto 812/2007 para el análisis de HAPs en PM₁₀. El análisis de los PCBs en PM₁₀ está basado en el Método 1668 de la US-EPA *Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment and tissue by HRCG-HRMS*.

Resultados y Discusión

Las concentraciones urbanas y rurales de PCBs y HAPs en Cantabria son similares o incluso menores que las obtenidas en otras zonas europeas; la concentración del benzo(a)pireno es

menor que el valor objetivo permitido por el Real Decreto 812/2007, 1 ng/m³.

Los valores de impacto urbano para los HAPs, tabla 1, señalan como las concentraciones en Santander son mayores que en Los Tojos excepto en el caso del fluoreno y antraceno. Los valores asociados a los PCBs, tabla 1, muestran como las concentraciones son mayores en Los Tojos. Finalmente la tabla 1 también muestra los valores de impacto urbano para diversos metales traza estudiados previamente³; el níquel es el único metal traza con una concentración mayor en Los Tojos que en Santander.

Tabla 1: Valores del impacto urbano en Santander.

Metales traza		PCBs			HAPs		
Ni	0.4	PCB8	0.4	PCB153	0.3	Naftaleno	9.8
As	15	PCB28	0.2	PCB180	0.4	Fluoreno	0.3
Cd	12.5	PCB52	0.2	PCB194	0.1	Fenantreno	1.8
Pb	4.1	PCB101	0.3	PCB206	0.5	Antraceno	0.4
Mn	25.8	PCB118	0.2	PCB209	0.1	Criseno	2.1
		PCB138	0.4			Benzo(b)fluoranteno	5.5
						Benzo(k)fluoranteno	1.0
						Benzo(a)pireno	4.2
						Benzo(g,h,i)perileno	1.3
						Dibenzo(a,h)antraceno	1.4

Valores de impacto urbano calculados considerando 1/2 del límite de detección las concentraciones menores al límite de detección

El estudio de diversos ratios de diagnóstico para la identificación de posibles fuentes de emisión de HAPs concluye que su principal fuente de emisión en Santander es el tráfico. Sin embargo, los compuestos con mayor concentración en Los Tojos -níquel, antraceno y fluoreno- son trazadores típicos de los procesos combustión⁴; además, las fuentes de emisión más comunes de PCBs son la incineración, combustión o la metalurgia. Por lo tanto, el estudio del impacto urbano sugiere que Los Tojos puede estar afectado por las emisiones de los procesos de combustión cercanos, lo cual afectaría a algunos HAPs y PCBs así como al níquel. El estudio de las trayectorias de las emisiones procedentes de las principales instalaciones ubicadas al S y SO de Los Tojos mediante el modelo de dispersión desarrollado por Hysplit indica como Los Tojos está afectado por las emisiones de dichos procesos de combustión de una manera más frecuente y directa que Santander.

Conclusiones

Los valores de HAPs y PCBs en PM10 están en el intervalo de concentraciones de distintas ciudades y zonas rurales europeas. El estudio de las concentraciones de HAPs y PCBs en medio urbano (Santander) y rural (Los Tojos) concluye que las concentraciones de los PCBs, del fenantreno y del antraceno en Los Tojos son mayores. El estudio de dispersión llevado a cabo muestra que Los Tojos está afectado de una manera más frecuente y directa por las emisiones de los procesos industriales de combustión cercanos.

Agradecimientos

Trabajo financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (CTM2006-00317) y el Gobierno de Cantabria (Actuaciones para el diagnóstico y mejora de la calidad del aire en la Comunidad Autónoma de Cantabria). Los autores agradecen a la NOAA Air Resources Laboratory por el préstamo del modelo de transporte y dispersión de HYSPLIT, así como al portal SPAIN HYSPLIT (<http://www.ciecem.uhu.es/hysplit>) utilizados en esta publicación.

Referencias

1. Zabalza J, Ogulei D, Hopke P.K, Hoon Lee J, Hwang I, Querol X, Alastuey A, Santamaría J.M, *Water, air and soil pollution*, 2006; 174: 385-404.
2. Lenschow P, Abraham H-J, Kutzner K, Lutz M, Preub J-D, Reichenbacher W, *Atmospheric Environment*, 2001; 35: S23-S33.
3. Arruti A, Fernández-Olmo I, Irabien A, *Journal of Environmental Monitoring*, 2010; 12: 1451-1458.
4. Wenborn M.J, Coleman P.J, Passant N.R, Lymberidi E, Sully J, Weir R.A, *Department of the Environment, Transport and the Regions*, 1999.

DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS PERFLUORADOS EN AGUA DE RÍO

Navarro I., Sanz P., Martínez M.A.

Grupo de Contaminantes Orgánicos Persistentes, Departamento de Medio Ambiente, CIEMAT
Avda. Complutense 22, 28040 Madrid
e-mail: i.navarro@ciemat.es

Introducción

Los compuestos perfluorados (PFC) han sido utilizados desde los años 50 como protectores surfactantes en numerosas aplicaciones debido a sus propiedades hidrofóbicas y lipofóbicas. Su resistencia a la degradación facilita su carácter bioacumulativo, potencial tóxico y su persistencia, permaneciendo en el medio ambiente durante largos períodos de tiempo¹. Los sistemas acuáticos constituyen uno de los principales medios de transporte de los PFC² y, consecuentemente, su determinación en este tipo de sistemas resulta indispensable para evaluar posibles fuentes de emisión y su distribución o transferencia a otros compartimentos medioambientales, tanto abióticos como bióticos.

En el presente trabajo, se ha determinado el contenido de 13 compuestos perfluorados en muestras de agua procedentes de la cuenca del Río Manzanares, Comunidad de Madrid, para monitorizar su comportamiento y dispersión.

Materiales y Métodos

48 muestras de agua de río fueron recogidas en 7 puntos de muestreo localizados a lo largo de la cuenca del Río Manzanares durante cinco campañas desarrolladas desde Julio de 2009 a Noviembre de 2010.

Las muestras, a las que se añadieron previamente los patrones de extracción correspondientes (¹³C-PFHxS, ¹³C-PFOS, ¹³C₄-PFOA, ¹³C₂-PFDA, N-d3-MeFOSA y N-d5-EtFOSA), fueron sometidas a extracción en fase sólida utilizando Oasis WAX (500 mg, 6 ml). En primer lugar el cartucho fue acondicionado con 12 ml de NH₄OH 0,1 % en metanol y 12 ml de agua Milli-Q. Después de pasar la muestra, el cartucho fue lavado con 12 ml de acetato sódico 25 mM y eluido con 8 ml de NH₄OH 0,1 % en metanol. En algunos casos, una purificación posterior con EnviCarb (500 mg, 6 ml) fue necesaria.

Análisis instrumental

Los análisis se llevaron a cabo mediante un Cromatógrafo de Líquidos Varian LC 212 acoplado a un Espectrómetro de Masas Varian 320 MS Triple Cuadrupolo. La separación cromatográfica se realizó en una columna Polaris C18 A mantenida a una temperatura de 40 °C. La fase móvil utilizada fue acetato amónico 2 mM en agua Milli-Q (A) y metanol (B). El gradiente comenzó con un 5 % de B a un flujo constante de 200 µl/min, después aumentó hasta un 80 % de B en 5 min, cambió a 100 % en otros 5 min y se mantuvo en dicha proporción 5 min más antes de revertir a las condiciones iniciales. Los valores de los parámetros MS/MS utilizados para cada compuesto han sido detallados previamente³.

Resultados y Discusión

11 de los compuestos analizados fueron detectados en la mayoría de las muestras de agua de río: PFBS (40 %), PFHxS (60 %), PFOS (58 %), PFBA (2 %), PFPeA (25 %), PFHxA (48 %), PFHpA (71 %), PFOA (88 %), PFNA (71 %), PFDA (85 %) y FOSA (19 %). N-MeFOSA y N-EtFOSA no se encontraron en ninguna muestra. Las concentraciones obtenidas varían dependiendo del compuesto: PFBS (< 0,68 - 48,88 ng/L), PFHxS (< 0,11 - 12,11 ng/L), PFOS (< 0,04 - 58,59 ng/L), PFBA (< 0,72 - 16,17 ng/L), PFPeA (< 0,8 - 82,43 ng/L), PFHxA (< 0,66 - 7,94 ng/L), PFHpA (< 0,05 - 5,01 ng/L), PFOA (< 0,03 - 25,79 ng/L), PFNA (< 0,02 - 5,32 ng/L),

PFDA (< 0,02 - 7,69 ng/L) y FOSA (< 0,01 - 3,93 ng/L). La concentración total media de perfluoro alquilsulfonatos (PFSA) y ácidos perfluoroalquil carboxílicos (PFCA) en cada una de las localizaciones durante las 5 campañas realizadas se detalla en la Tabla 1.

Tabla1. Comparación de la concentración total media de PFSA y PFCA.

Puntos de muestreo	Concentración (ng/L)									
	Julio 2009		Septiembre 2009		Abril 2010		Julio 2010		Noviembre 2010	
	ΣPFSA	ΣPFCA	ΣPFSA	ΣPFCA	ΣPFSA	ΣPFCA	ΣPFSA	ΣPFCA	ΣPFSA	ΣPFCA
A	n.d.	0,74	n.a.	n.a.	n.d.	0,16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	47,88	16,54	58,53	15,05	102,51	22,40
C	10,77	6,07	10,19	39,01	6,17	16,07	14,79	33,35	39,62	20,54
D	4,40	9,86	9,11	38,88	24,85	15,40	27,30	26,34	14,24	15,08
E	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	13,24	29,04	36,77	99,82
F	n.a.	n.a.	n.d.	24,49	n.a.	n.a.	0,33	11,73	n.d.	42,91
G	19,58	6,91	18,72	40,86	19,65	34,89	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = no analizado

n.d. = no detectado

En la cuenca alta del río (**A**) las concentraciones de PFC fueron muy bajas o estuvieron por debajo del límite de detección. Sin embargo, en las regiones media (**B, C, D**) y baja (**E, F, G**) del río los niveles aumentaron, aunque de manera variable. Teniendo en cuenta que todos los puntos de muestreo excepto **A** se encuentran en una zona urbana y están próximos a alguna estación depuradora de aguas residuales, EDAR, el aumento de concentración en las regiones media y baja del río podría deberse a la liberación de contaminantes por parte de las E.D.A.R., ya que sus efluentes son considerados una importante fuente de emisión de PFC a los sistemas acuáticos⁴.

Respecto al comportamiento estacional de PFC, se observó una variación creciente: Julio 2009 < Septiembre 2009 y Abril 2010 < Julio 2010 < Noviembre 2010.

Conclusiones

La presencia de PFC en diferentes localizaciones de la cuenca del río Manzanares (Comunidad de Madrid) ha sido detectada en todas las muestras evaluadas. PFBS, PFOS, PFPeA y PFOA son los compuestos con las máximas concentraciones obtenidas.

La descarga de efluentes de E.D.A.R. podría contribuir notablemente al aumento de la concentración de PFC en el río. Estudios adicionales serían necesarios para confirmar el aporte real de estas instalaciones en los sistemas acuáticos.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido financiado a través del proyecto CTM2007-62801 del Ministerio de Ciencia e Innovación con cofinanciación del Fondo Europeo de Desarrollo Regional.

Referencias

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting. Risk profile on perfluorooctane sulfonate. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5. Geneva, 2006.
2. Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, Korzeniowski SH. *Environmental Science and Technology*, 2006; 40:32-44.
3. Navarro I, Sanz P, Martínez MA. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011; in press. DOI: 10.1007/s00216-011-4655-6.
4. Becker AM, Gerstmann S, Frank H. *Chemosphere*, 2006; 72:115-121.

EVALUACIÓN DE LAS TASAS DE MUESTREO (R) EMPLEADAS PARA ESTIMAR LA CONCENTRACIÓN DE COP EN AIRE UTILIZANDO MUESTREADORES PASIVOS

Alonso E., de la Torre A., Sanz P. y Martínez MA.

Grupo de Contaminantes Orgánicos Persistentes, Departamento de Medio Ambiente, CIEMAT
Avda. Complutense 22, 28040 Madrid
e-mail: elena.alonso@ciemat.es

Introducción

El Convenio de Estocolmo sobre COP (Compuestos Orgánicos Persistentes) incluido dentro del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), se firmó en 2004 con el propósito de proteger la salud humana y el medio ambiente de los efectos adversos producidos por la exposición a dichos compuestos. En 2008 se inició un Plan de Vigilancia Mundial que pretendía evaluar la efectividad del Convenio mediante la recopilación de información sobre las fuentes de emisión, distribución, niveles y transporte de COP. Como parte de este Plan, los países que ratificaron el Convenio se encuentran actualmente evaluando la tendencia temporal de los COP, mediante el análisis de dos matrices: tejido humano (sangre y leche materna) y aire.

En relación al estudio de esta última matriz, la utilización de muestreadores pasivos (PAS de sus siglas en inglés *Passive Air Samplers*) con espumas de poliuretano (PUF de sus siglas en inglés *Polyurethane foam*) como medio absorbente, resulta una herramienta adecuada, por su bajo coste dado que no necesitan electricidad, para evaluar la presencia de COP en el aire y consecuentemente establecer los niveles fondo relativos a localizaciones remotas. Sin embargo, para poder interpretar y comparar las concentraciones de COP en aire utilizando PAS es necesario conocer el volumen de aire que pasa por la espuma por unidad de tiempo. Este volumen o tasa de muestreo (R ; $m^3/día$) suele estimarse mediante la realización de estudios de calibración *in situ*¹⁻³. En ausencia de estos estudios se emplea un valor genérico recomendado entre 3 y 5 $m^3/día$ para los COP unidos mayoritariamente a la fase gaseosa de la atmósfera. Sin embargo, el empleo de esta tasa de muestreo puede conllevar una importante incertidumbre a la hora de valorar cuantitativamente los COP en aire. Por ese motivo, con objeto de valorar la variabilidad real de estas tasas se realizó una búsqueda bibliográfica recopilando todas aquellas tasas estimadas mediante ejercicios de calibración. Las tasas específicas de cada punto de muestreo se agruparon en una base de datos que permitió evaluarlas conjuntamente.

Materiales y Métodos

Se realizó una búsqueda bibliográfica seleccionando exclusivamente artículos científicos en los cuales se cuantificaran tasas de muestreo reales detallando la temperatura y el tiempo de despliegue de los PAS. Únicamente se encontraron 5 artículos a partir de cuales se configuró la base de datos³⁻⁷.

Análisis estadístico

Se realizaron correlaciones entre las tasas de muestreo (R) recopiladas de la bibliografía científica, y i) el tiempo que estuvieron desplegados los muestreadores pasivos y ii) la temperatura (T) media a la cual estuvieron expuestos durante ese tiempo.

Resultados y Discusión

Tras la búsqueda bibliográfica un total de 247 tasas de muestreo (R) fueron recopiladas. Las tasas fueron representadas frente a la temperatura y al tiempo de despliegue de los muestreadores pasivos (Figura 1 A y B). En ninguno de los casos se encontraron correlaciones

estadísticamente significativas ($p > 0.05$). Por consiguiente, aunque estos dos parámetros (temperatura y tiempo de despliegue) son cruciales a la hora de diseñar los estudios de calibración $^{1-3}$, no deberían ser relacionados con la tasa final de muestreo estimada.

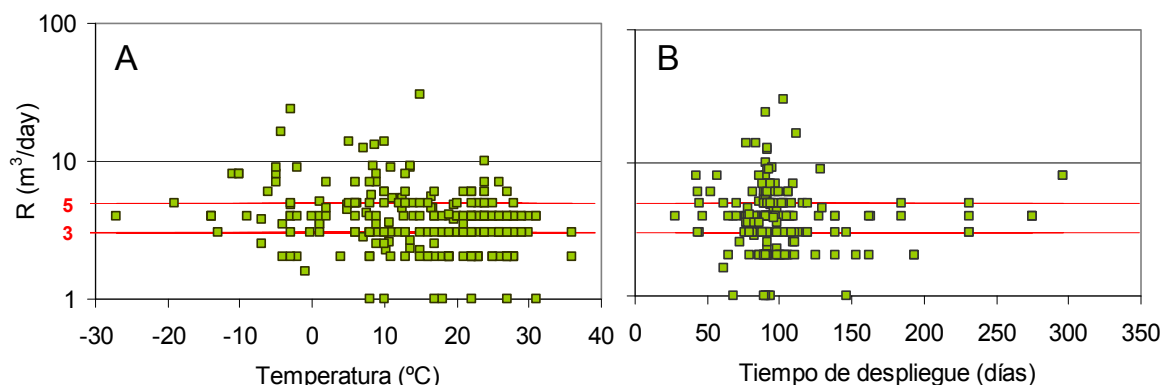


Figura 1. Correlaciones entre las tasas de muestreo específicas (R) recopiladas de la bibliografía y A) la temperatura y B) el tiempo que estuvieron desplegados los PAS.

El estudio estadístico de las 247 tasas recopiladas mostró que aproximadamente el 66% de ellas se encuentran dentro del rango de valores recomendado (entre 3 y 5 m³/día), quedando por consiguiente un 34 % de los datos fuera.

Conclusiones

Este estudio aporta una idea del posible error asociado a las concentraciones de COP en aire obtenidas sin el cálculo de tasas de muestreo específicas. Además, demuestra la escasa influencia de la temperatura sobre la tasa de muestreo, lo cual sugiere que existen otros factores determinantes que deberían ser investigados.

Referencias

1. Shoeib M, Harner T. *Environmental Science & Technology*, 2003; 36:4142-4151.
2. Harner T, Pozo K, Gouin T, Macdonald AM, Hung H, Cainey J, Peters A. *Environmental Pollution*, 2006; 144:445-452.
3. Pozo K, Harner T, Shoeib M, Urrutia R, Barra R, Parra O, Focardi S. *Environmental Science & Technology*, 2004; 38:6529-6537.
4. Gouin T, Harner T, Blanchard P, Mackay D. *Environmental Science & Technology*, 2005; 39: 9115-9122
5. Pozo K, Harner T, Lee SC, Wania F, Muir D, Jones K. *Environmental Science & Technology*, 2009; 43: 796-803
6. Genualdi S, Lee SC, Shoeib M, Gawor A, Ahrens L, Harner T. *Environmental Science & Technology*, 2010; 44: 5534-5539
7. Pozo K, Harner T, Lee SC, Sinha RK, Sengupta B, Loewen M, Geethalakshmi V, Kannan K, Volpi V. *Environmental Pollution*, 2011; 159:646-653.

ENVIRONMENTAL LEVELS OF PRIORITY PAHs – REVIEW OF SPANISH MONITORING STUDIES

A.I. Sánchez^a, V. García-Johansson^a, L. Durán^a, M.D. Hernando^a,
J. J. Vaquero^c, E. García^{b, d}, J.M. Navas^e

^a Spanish National Reference Centre for Persistent Organic Pollutants, Parque Científico Tecnológico de la Universidad de Alcalá, 28871 Alcalá de Henares, Madrid, Spain; ^b IMDEA-Water Foundation, Parque Científico Tecnológico de la Universidad de Alcalá, 28871 Alcalá de Henares, Madrid, Spain; ^c Organic Chemistry Department, University of Alcalá, 28871 Alcalá de Henares, Madrid, Spain; ^d Analytical Chemistry and Engineering Chemistry Department, University of Alcalá, 28871 Alcalá de Henares, Madrid, Spain; ^e Environment Department, Spanish National Institute for Agricultural and Food Research and Technology (INIA), A-6, Km. 7, 28040 Madrid, Spain.
E-mail: anasanchez@cncrop.es

Introduction

The term polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) refers to a group of several hundred chemically-related environmentally persistent organic compounds. The following chemicals are specified under the UNECE POPs protocol in Annex III as indicators of the group: benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthrene, benzo[k]fluoranthrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene.

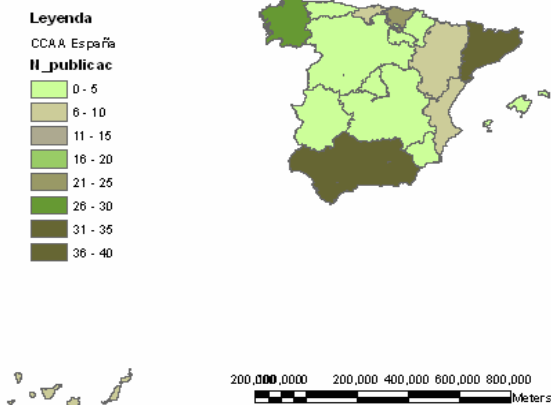
Principal characteristics of PAHs include the continuity in the environment during long periods of time without altering its toxicity (persistent). PAHs semivolatile properties make them easy to move around the environment; they can enter into the water through atmosphere deposition and through direct spills, they are detected in freatic waters as the result of direct migration from contaminated superficial waters. Toxicity enhances as molecular weight increases. Its genotoxic properties (teratogenic, mutagenic and carcinogenic) make them very harmful for human health and the environment.

This work has considered PAHs included under the Directive 2008/105/EC for PAHs (priority substances) and it is a review from 1983 to 2009 of the PAHs monitoring data detected in environmental samples, focusing in water and sediment samples.

Matrix of measurements	Period (years)	Nº articles related to PAHs in Spain
Sediments	1983-2009	73
Marine water	1995-2008	8
Surface water	1996-2008	10
STP wastewater	2008-2009	2
Transition water	2002-2008	3
Leachates	2007	1
Snow	1998-2001	2

Table 1. Number and period of scientific articles on monitoring data of PAHs in sediments and water published by Spanish research groups.

Materials and Methods



The Spanish National Reference Centre for Persistent Organic Pollutants (CNCROP), has examined the information on environmental levels of PAHs, published in scientific articles from the following information sources: Elsevier – Sciencedirect, ACS publications, NLM- Journals database, Scirus for scientific information only and "Web of Knowledge (WoK)".

Figure 1. Number of publications per region (Autonomous Community) in Spain which report on levels of PAHs.

Results and Discussion

CNRCOP has reviewed scientific publications which include information about PAHs monitoring data in all kind of environmental matrices collected in different regions of Spain. As it is resumed in **Table 1**, over the period 1983-2009 73 publications related to PAHs in sediments were published, while only 26 studies are related to water. The distribution of number of publications in Spain per region is shown in **Figure 1**.

Table 2 compares levels of the five congeners of PAHs included in Directive 2008/105/EC: benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[g,h,i]perylene and indeno[1,2,3-cd]pyrene.

PAHs congeners	Matrix analyzed	Range of concentration (min. conc. – max. conc.)*	AA-EQS waters	MAC-EQS waters
Benzo[a]pyrene	Marine water	ND – 0.071 ¹	0.05	0.1
	Surface water	ND – 0.0047 ²		
	Transition water	ND – 0.011 ³		
	STP water	ND – 0.040 ⁴		
	Snow	0.00014 ⁵		
	Sediments	ND – 66700 ⁶		
Benzo[b]fluoranthene	Marine water	ND – 0.069 ¹	$\Sigma = 0.03$	Not applicable
	Surface water	ND – 0.023 ²		
	Transition water	ND – 0.013 ⁵		
	STP water	ND – 0.140 ⁴		
	Sediments	ND – 1102000 ⁶		
Benzo[k]fluoranthene	Marine water	ND – 0.018 ³	$\Sigma = 0.002$	Not applicable
	Surface water	ND – 0.009 ²		
	Transition water	0.0007 – 0.040 ³		
	STP water	0.0066 – 0.034 ⁷		
	Sediments	ND – 426000 ⁶		
Benzo[g,h,i]perylene	Marine water	ND – 0.295 ¹	$\Sigma = 0.002$	Not applicable
	Surface water	ND – 0.011 ²		
	Transition water	ND ^{3,5}		
	Snow	0.000036 ⁸		
	Sediments	ND – 42000 ⁶		
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Marine water	ND – 0.386 ¹	$\Sigma = 0.002$	Not applicable
	Surface water	ND – 0.008 ²		
	Transition water	ND ^{3,5}		
	STP water	ND – 0.023 ⁷		
	Snow	0.00006 ⁸		
	Sediments	ND – 507000 ⁶		

Table 2. Range of concentration ($\mu\text{g/l}$ for water and $\mu\text{g/kg}$ for sediments) in the different water and sediments in collected in different regions of Spain. The table includes the Environmental Quality Standards for Priority Substances established in Directive 2008/105/CE. *, Values are inside this range.

Conclusions

POPs distribution data collected under harmonized organizational framework is a basic component of effectiveness evaluation of the measures adopted by the Stockholm Convention. In Spain, the CNRCOP retrieves, manages and analyzes environmental data related with POPs. This work is a representative example of the compilation work on monitoring data of POPs in Spain, in this case, based on scientific articles published by Spanish research groups during the period 1983-2009.

References

1. Pérez-Carrera, E.; León, VML.; Parra, Gómez, A.; González-Mazo, E. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1170: 82-90.
2. Olivella, MA.; Ribalta, TG.; de Febrer, AR.; Mollet, JM.; de las Heras, FXC. *Science of the Total Environment*, 2006, 355: 156-166.
3. Prieto, A. Telleria, O.; Etxebarría, N.; Fernandez, LA.; Usobiaga, A.; Zuloaga, O. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1214: 1-10.
4. Sánchez-Avila, J.; Bonet, J.; Velasco, G.; Lacorte, S. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 4157-4167.
5. Prieto, A.; Zuloaga, O.; Usobiaga, A.; Etxebarría, N.; Fernandez, LA. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1174: 40-49.
6. Viguri, J.; Verde, J.; Irabien, A. *Chemosphere*, 2002, 48:157-165.
7. Ballesteros-Gómez, A.; Rubio, S.; Perez-Bendito, D. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1203: 168-176.
8. Carrera, G.; Fernández, P.; Vilanova, R.; Grimalt, J.O. *Journal of Chromatography A*, 1998, 823: 189-196.

DETERMINATION OF THE ATMOSPHERIC DEPOSITION OF SOME REGULATED AND UNREGULATED POPs FROM STANDARIZED SAMPLERS

Puente M¹, Fernández-Olmo I¹, Irabien A¹

¹Department of Chemical Engineering and Inorganic Chemistry, University of Cantabria
E-mail: puente@unican.es

Introduction

Atmospheric deposition is defined as the total mass of pollutants which is transferred from the atmosphere to surfaces (e.g. soil, vegetation, water, buildings, etc.) in a given area within a given time¹. EC Regulation (Directive 2004/107 EC) establishes the possibility to incorporate reference methods with the aim of evaluating the content of some POPs in atmospheric deposition. There are few POPs regulated in ambient air and all of them are PAHs. In line with this, a draft European Standard² is now available (prEN 15980:2009 Determination of the deposition of benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenz[a,h]anthracene and indeno[1,2,3-cd]pyrene).

According to the literature, regulated POPs in atmospheric deposition were determined previously, much time before the prEN publication^{3, 4}. Moreover, results of unregulated POPs such as PCDD/Fs and PCBs were also published^{5, 6}.

Depending on the literature, three different devices are used to sampling the atmospheric deposition of POPs. Bergerhoff deposition gauges, which are composed by a set of three glass jars placed on a pole⁷. Glass funnel-bottle samplers, where organic micro pollutants are collected in glass bottles joined to a glass funnels⁵. Both devices are proposed by prEN 15980:2009 as standarized samplers. Furthermore a funnel-cartridge system is also employed in the literature; it consists in a glass funnel threaded to a cartridge filled with an adsorbent resin³ or a PUF⁵.

In this work, an analytical method to determine the atmospheric deposition of regulated and unregulated PAHs using a standarized sampler (amber glass funnel-bottle) was developed.

Materials and Methods

Organic micro pollutants are transferred into the atmosphere as gas and/or particulate phases and scavenged due to two processes: (i) wet deposition: they become associated with rain (dissolved in the raindrop or incorporated as particles); (ii) dry deposition: they are associated to sedimenting particles. Atmospheric deposition is the sum of both processes. Therefore initial tests were carried out spiking filters and ultrapure water simulating samples of atmospheric deposition.

Synthetic samples

Synthetic samples were prepared spiking filters and ultrapure water with 17 PAHs (7 regulated and 10 unregulated) and 2 internal standards (anthracene-d10 and benzo[a]pyrene-d12).

Field Samples

A standarized sampler was designed in accordance with prEN 15980 and situated on the rooftop of ETSIIyT (University of Cantabria, Santander). Atmospheric deposition of PAHs was sampled using a 16 cm diameter funnel made of amber glass. Samples are collected in a 3.8 l amber glass bottle. Both elements were put into a stainless steel cylinder 1.5 m over the rooftop surface. The sampling period was one month. Then, samples were brought to the laboratory

and separated into liquid and particulate phases by means of vacuum filtration and glass microfiber filters (47 mm; 0.7 µm; GF/F Whatman).

Sample preparation

First, liquid phase was spiked with 2 internal standards and extracted 3 times with 200 ml of dichloromethane. Next, the extract was dried with Na₂SO₄ and concentrated using Laborota 4000 rotary evaporator and Turbovap LV Zymark nitrogen flow evaporator. Subsequently, extract was cleaned up on a silica gel column (Power-Prep™ system). Finally it was dissolved in 100 µl of n-hexane. On the other hand, filters were spiked with 2 internal standards and extracted in an automatic soxhlet with 150 ml of n-hexane, concentrated, cleaned and dissolved in 100 µl of n-hexane.

Analysis

Determination of regulated and unregulated PAHs was performed on a 6890 Agilent Technologies gas chromatograph, equipped with a 5975B mass spectrometer and a Hewlett Packard column (30 m x 0.25 mm i.d. and 0.25 µm).

Results and Discussion

Synthetic samples spiking ultrapure water and filters were analyzed. The aim of these tests was to simulate atmospheric deposition samples. In both cases (liquid and filters), all the recoveries were higher than 70%. Regulated PAHs recoveries were up to 75%. PAHs Internal standards mean recoveries were 71% for benzo[a]pyrene-d12 and 72% for anthracene-d10. These recovery values were satisfactory. Consequently, this method can be used in the determination of the atmospheric deposition of PAHs using a funnel-bottle sampler. This standardized sampler will be used in a further study to assess the capability to determine the atmospheric deposition of unregulated POPs, such as PCDD/Fs and PCBs in comparison with the funnel-cartridge sampler.

Conclusions

An analytical method to determine atmospheric deposition of regulated and unregulated PAHs was developed. Sampling, sample preparation and analysis were performed in accordance to Draft prEN 15980:2009.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Ministry of Science and Innovation through the project CTM 2010-16068.

References

1. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.
2. CEN 2009. Draft 15980:2009. Determination of the deposition of benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, diben[a,h]anthracene and indeno[1,2,3-cd]pyrene.
3. Gocht T, Klemm O, Grathwohl P. *Atmospheric Environment*, 2007; 41: 1315-1327.
4. Ollivon D, Blanchoud H, Motelay-Massei A, Garban B. *Atmospheric Environment*, 2002; 36: 2891-2900.
5. Castro-Jiménez J, Mariani G, Eisenreich SJ, Christoph EH, Hanke G, Canuti E, Skejo H, Umlauf G. *Chemosphere*, 2008; 73: 122-130.
6. Rossini P, Guerzoni S, Matteucci M, Gattolin M, Ferrari G, Raccanelli S. *Science of the Total Environment*, 2005; 349: 190-200.
7. Croes K, Van Langenhove K, Elskens M, Desmedt M, Roekens E, Kotz A, Denison MS, Baeyens W. *Chemosphere*, 2011; 82: 718-724.

NIVELES DE HAPs EN ZONAS AFECTADAS POR PLANES LOCALES DE CALIDAD DEL AIRE MOTIVADOS POR SUPERACIONES DIARIAS DE PM10

Ruiz S¹, Fernández-Olmo I¹, Irabien A¹

¹Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, Av. de los Castros s/n 39005 Santander;
e-mail: sara.ruiz@unican.es

Introducción

El estudio de los niveles y composición del material particulado está directamente ligado a sus efectos adversos sobre la salud¹. En concreto, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son clasificados como contaminantes debido a su potencial cancerígeno y mutagénico; sus fuentes de emisión en zonas urbanas son exclusivamente de origen antropogénico debido principalmente a la combustión incompleta de materia orgánica como los combustibles fósiles.²

El Real Decreto 102/2011 establece los valores límite y objetivo para la concentración en aire ambiente de PM10 y Benzo(a)pireno (B(a)P) respectivamente. A su vez, también precisa que se aprueben planes de calidad del aire en aquellas zonas en las que los niveles de contaminantes en el aire ambiente superen cualquier valor límite u objetivo. En la región de Cantabria (Norte de España), existen tres municipios que se encuentran en esta situación debido a superaciones sistemáticas de los valores límite diarios de PM10 en los años 2006-2008: Los Corrales de Buelna, Torrelavega y Camargo, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Niveles anuales de PM10 y superaciones del VLD en los municipios estudiados.

	Media Anual PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$			Superaciones del VLD de PM10 descontando intrusiones africanas		
	2006	2007	2008	2006	2007	2008
R.D. 102/2011	40	40	40	35	35	35
Los Corrales de Buelna	33	32	27	45	33	20*
Torrelavega (Barreda)	43	40	30	80	58	32
Camargo	37	38	36	49	50	33

VLD: Valor Límite Diario

*No se han descontado las intrusiones africanas ya que no se supera el valor límite

El objetivo del presente estudio consistió en determinar los niveles de HAPs en PM10 recogido en los tres municipios de la Comunidad Autónoma de Cantabria sometidos a planes de calidad del aire locales motivados por las superaciones del VLD de PM10.

Materiales y Métodos

Muestreo

Las muestras de PM10 fueron recogidas por parte del CIMA de la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, empleando un captador de bajo volumen ($2,3 \text{ m}^3/\text{h}$) equipado con filtros de fibra de cuarzo (diámetro de 47 mm, Sartorius). Dicho muestreo se llevó a cabo durante el año 2008 en tres estaciones de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Cantabria ubicadas en los tres municipios implicados.

- Los Corrales de Buelna (11.513 habitantes, 2008) se encuentra en el centro geográfico de Cantabria, con gran actividad industrial, especialmente en el sector del metal.
- Torrelavega (55.910 habitantes, 2008) es la segunda ciudad más grande de Cantabria en la que predomina el sector industrial con un uso intensivo de combustibles fósiles.
- Camargo (31.086 habitantes, 2008), al sur de la bahía de Santander, ubicado junto a industrias del sector metalúrgico y de ferroaleaciones de manganeso.

Análisis instrumental

La determinación de HAPs en el material recogido en los filtros se ha llevado a cabo siguiendo la norma UNE-EN1554-2008 "Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente". Se comienza con la extracción mediante Soxhlet y posterior etapa de concentración y purificación de la muestra líquida para, finalmente, realizar la concentración final y análisis en GC/MS (Agilent 6890N).

Resultados y Discusión

En la Tabla 2 se muestran las concentraciones de B(a)P obtenidas en el presente estudio así como, valores encontrados en otros lugares de Europa. Por una parte, respecto a las concentraciones obtenidas en Cantabria, puede verse que en ninguna se supera el valor objetivo de 1 ng/m³ a pesar de registrarse elevados niveles de PM10 en ese año (2008), como es el caso de Torrelavega y Camargo.

Por otro lado, comparando con los valores de B(a)P encontrados en otras ubicaciones españolas, afectadas por gran intensidad del tráfico rodado³⁻⁴, los valores registrados en Cantabria son bastante inferiores.

Tabla 2. Comparación de los niveles de B(a)P en PM10 con estudios previos.

		Tipo de estación	Valor medio B(a)P (ng/m ³)
España	Los Corrales de Buelna ^a	Mixta	0,32
	Torrelavega ^a	Mixta	0,14
	Camargo ^a	Mixta	0,07
	Zaragoza ^b	Urbana	0,45
	San Sebastián ^c	Urbana	0,50
Alemania	Leipzig ^d	Urbana	0,15
Italia	Venecia ^e	Urbana	1,00

^aEstudio presente; ^bCallén et al., 2008³; ^cBarredo et al., 2007⁴; ^dRehwagen et al., 2005⁵; ^eRampazzo et al., 2008⁶

Conclusiones

De los resultados obtenidos en el estudio se puede observar que niveles de PM10 elevados no implican necesariamente valores de B(a)P altos, pudiéndose dar el caso de que se produzcan superaciones del valor límite diario de PM10 mientras el valor anual de B(a)P se encuentra muy por debajo del valor objetivo, debido a una elevada contribución de materia inorgánica al PM10.

Agradecimientos

A los autores le gustaría agradecer el soporte financiero recibido del proyecto CTM 2006-00317 (MEC) y del Gobierno de Cantabria ("Actuaciones para la mejora de la Calidad del Aire y su Diagnóstico en Cantabria").

Referencias

1. Pope III C.A, Dockery D.W. *Journal Air Waste Management Association*, 2006; 56:709-742.
2. WHO, 2000. Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications Eur Ser No 91, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
3. Callén M.S, de la Cruz M.T, López J.M, Murillo R, Navarro M.V, Mastral A.M. *Water Air Soil Pollution*, 2008; 190:271:285.
4. Barrero M.A, Cantón L. *Atmospheric Research*, 2007; 85:288-299.
5. Rehwagen M, Müller A, Massolo L, Herbarth O, Ronco A. *Science of the Total Environment*, 2005; 348:199-210.
6. Rampazzo G, Masiol M, Visin F, Pavino B. *Water Air Soil Pollution*, 2008; 195:161-176.

DETERMINACIÓN DE PCBs SIMILARES A DIOXINAS E INDICADORES EN AGUAS DE MAR MEDIANTE HRGC-HRMS

Concha Graña E.¹, Fernández-Villarrenaga V., Fernández Martínez G., Muniategui Lorenzo S.¹, López Mahía P.^{1,2}, Prada Rodríguez D.^{1,2}

¹Departamento de Química Analítica, Universidade da Coruña, Rúa da Fraga 10, 15008 A Coruña.

²Instituto Universitario de Medio Ambiente, Universidade da Coruña, Pazo de Lóngora, Liáns. Oleiros, 15179 A Coruña

³Servicios de Apoyo a la Investigación, Universidade da Coruña, Campus de Elviña, s/n, 15008 A Coruña.

e-mail: smuniat@udc.es

Introducción

Los policlorobifenilos (PCB) son un grupo de 209 congéneres diferentes poseen gran estabilidad térmica y química por lo que una vez introducidos en el medio ambiente pueden persistir durante décadas. La entrada de estos compuestos en la cadena alimenticia se produce principalmente en el medio marino, donde el plancton puede asimilarlos produciéndose a continuación la biomagnificación de los mismos a lo largo de la pirámide nutricional¹. La toxicidad de los PCBs depende de su configuración, siendo los más tóxicos los PCBs similares a dioxinas (dl-PCBs). A nivel de monitorización también resulta muy interesante el control de los PCBs indicadores ya que, aunque sus TEF son menores, de manera general se encuentran en concentraciones mayores que los dl-PCBs.

Aunque a día de hoy su presencia en las aguas de mar no está regulada, estos compuestos se encuentran incluidos en el anexo III de la Directiva 2008/105/EC de las sustancias sometidas a revisión para su posible identificación como sustancias prioritarias o como sustancias peligrosas prioritarias. Esta directiva ha marcado valores muy restrictivos para la presencia de las sustancias incluidas en la misma, por lo que es de esperar que los niveles que se fijen para los PCBs en su día sean también muy restrictivos.

Por estos motivos resulta de gran interés el desarrollo de métodos altamente sensibles y selectivos que permitan la determinación de PCBs en aguas de mar. En este trabajo se propone un método de extracción, purificación y determinación mediante cromatografía de gases de alta resolución acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución (HRGC-HRMS) para el análisis de dl-PCBs y PCBs indicadores en aguas de mar.

Materiales y Métodos

Muestras

Las muestras se han recogido en varias rías gallegas. Se ha intentado ver la influencia de vertidos urbanos e industriales en los niveles de PCBs encontrados en las aguas de estas rías.

Análisis instrumental

Las muestras se analizaron aplicando un procedimiento basado en el método EPA1668. Los extractos, obtenidos por extracción líquido/líquido de la muestra de agua de mar y posterior clean-up, se analizan mediante HRGC-HRMS (R = 10000) usando un espectrómetro de masas de alta resolución Thermo Finnigan MAT95XP DIOXIN equipado con 2 cromatógrafos.

La separación de los PCBs se lleva a cabo en una columna Rtx 2330 (60 m x 0.25 mm x 0.10 μ m) con el siguiente programa de temperaturas: 80°C (2 min), rampa 1: 15°C/min hasta 180°C, rampa 2: 3°C/min hasta 260°C (10 min). Como gas portador se usa Helio de alta pureza a 0.7 mL/min.

La adquisición de las muestras se realiza en modo MRM y la cuantificación de los analitos se realiza mediante dilución isotópica empleando patrones marcados con ^{13}C , Wellington WP LCS, WP ISS y nativos WP CVS para dl-PCBs y marcados MBP-D7 y nativos BP-D7 para los PCBs indicadores.

Resultados y Discusión

El método propuesto consiste en la extracción líquido-líquido de 900 mL de muestra de agua, sobrecargada con los patrones WP-LCS y MBP-D7, con dos porciones de 30 mL de diclorometano en un orbital. A continuación se separa la fase orgánica en embudo de decantación. La purificación del extracto se lleva a cabo mediante cromatografía sólido/líquido en el sistema automático FMS Power-prep utilizando un juego de tres columnas desechables: sílice multicapa, alúmina básica y carbón/celite PX-21. Con el método optimizado se obtienen 2 extractos, uno que contiene los non-ortho PCBs y otro con los ortho-PCBs y los PCBs indicadores. Los extractos concentrados se redisuelven con el patrón de jeringa marcado isotópicamente WP-ISS y se analizan por HRGC/HRMS.

El método propuesto se ha aplicado finalmente al análisis de muestras de agua de mar procedentes de rías gallegas.

Conclusiones

Con el método propuesto en este trabajo se han alcanzado bajos límites de detección con una buena selectividad y reproducibilidad. Además se ha demostrado su aplicabilidad al análisis de dl-PCBs y PCBs indicadores en muestras reales de agua de mar de las rías gallegas.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Xunta de Galicia por la financiación para realizar este trabajo (proyecto 09MDS038103PR).

Referencias

1. Sobek A, McLachlan MS, Borga K, Asplund L, Lundstedt-Enkel K, Polder A, Gustafsson O Science of the Total Environment, 2010; 408: 2753-2760.

AIR CONCENTRATIONS OF PBDEs IN SPAIN. PRELIMINARY RESULTS OF THE SPANISH MONITORING PROGRAMME ON POPs UNDER THE STOCKHOLM CONVENTION

Roscales JL¹, Muñoz-Arnanz J¹ and Jiménez B¹

¹Departamento de Análisis Instrumental y Química Ambiental, Instituto de Química Orgánica General del CSIC (IQOG-CSIC); e-mail: jlroscales@iqog.csic.es

Introduction

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are a family of brominated flame retardants (BFRs) with a ubiquitous distribution in the environment nowadays. PBDEs have attracted much scientific interest because they show a high persistence in the environment, bioaccumulate and are of toxicological concern. As other POPs, these contaminants undergo long-range atmospheric transport and the scientific community focus on the study of their sources, spatial distribution and temporal trends¹. The Stockholm Convention recently included PBDEs within the group of Persistent Organic Pollutants (POPs) in 2009. The Global Monitoring Plan (GMP) guidelines recommended air as sampling media for POPs monitoring since it could provide comparable data all around the world. Following these recommendations Spain implemented an air monitoring program of POPs based on passive sampling devices in 2008. In this study, results from 2008 and 2009 regarding atmospheric levels of PBDEs in locations throughout the national territory are presented.

Material and Methods

Sampling

Sampling devices consisting of polyurethane foam disks (PUF, 14 cm diameter x 1.35 cm thick) were deployed across 10 localities, 4 cities and 6 remote areas. PUFs were collected every 3 months around each season's change.

Analytical Procedure

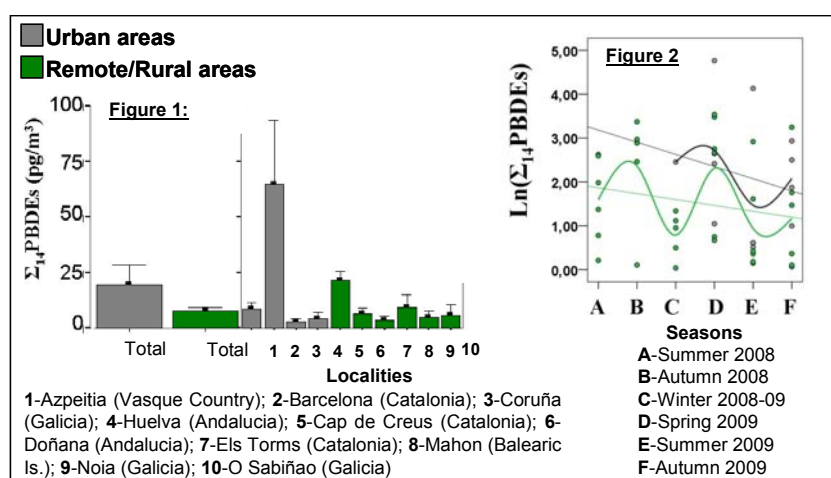
PUFs were Soxhlet extracted with petroleum ether. Further cleanup was performed by using acidic and basic silica gel multilayer columns. A total of 14 PBDEs were identified and quantified by high resolution gas chromatography low resolution mass spectrometry (HRGC-LRMS) using a 6890 N gas chromatograph coupled with a 5975 quadrupole mass spectrometer (Agilent, Palo Alto, CA) operated in selected ion monitoring mode (SIM) with electron capture negative ionization (ECNI).

Results and Discussion

Although mean Σ_{14} PBDEs (Fig 1) was greater in urban (range, 0.67-116 pg/m³) compared to remote/rural (0.04-33.4 pg/m³) areas, these differences were not significant (Kolmogorov-Smirnov, Z=0.99, p=0.28). The higher PBDE levels in urban areas were mainly due to the marked greater concentrations found in Barcelona (Fig 1). The rest of urban places showed concentrations ranging within those obtained in remote areas. In fact, some remote areas (i.e. Cap de Creus) showed unexpected high PBDE levels compared with other sampling points. These punctual variations in atmospheric PBDE concentrations could be attributed to specific Mediterranean wind conditions. For instance, Cap de Creus is located in one of the windiest regions of Spain. PBDE profiles in Spanish air did not show marked variations across sampling sites. BDE-47 and 209, followed by BDE-99, were the most abundant congeners and these three congeners accounted together from 65% to 95% depending on the locality. Previous studies indicated that gas-phase ambient PBDE concentrations tend to be dominated by BDE-

47, 99 and 100, which are dominant in the penta-PBDE formulation globally used since 1970s^{1,2}. PBDE profiles found in this study showed some changes including BDE-209 as a major congener. This difference in Spanish PBDE air profiles could be associated with the restriction of penta-PBDE formulation in Europe and the use of other formulations. In fact, our results agree with recent wildlife studies³ which showed a major presence of BDE-209.

The present study includes a short sampling period to consistently evaluate temporal or seasonal trends of PBDE in air. Atmospheric PBDE levels peaked in autumn and spring (Fig 2). The lower levels found in winter can be partially explained by the tendency of many PBDEs to be associated with atmospheric particles mainly at cold temperatures, decreasing gas-phase PBDE levels. However, the low air PBDE levels found in summer cannot be explained by temperature variations. This trend could be associated with changes in atmospheric equilibrium conditions or wind and air mass influences.



Air PBDE concentrations were within the range of those reported in remote/rural and urban areas of Asia and Europe^{2,4}. Some exception such as Cap de Creus and Barcelona can be noted. Cap de Creus showed greater levels than other remote locations previously studied. Similarly, Barcelona showed contaminant levels close to other highly industrialized areas and big cities of the world, both considered active sources of these pollutants^{1,2,4}.

Conclusions

This method provides valuable atmospheric background levels of PBDEs and comparable results with similar worldwide air monitoring networks. Only highly urbanized and industrialized areas such as Barcelona showed significant higher air concentrations of PBDEs. Further studies including a longer sampling periods as well as future analysis of back-trajectories/wind direction could help to understand those seasonal and spatial variations of PBDEs in Spain.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Ministry of the Environment and Rural and Marine Affairs for the financial support.

References

1. Pozo K, Harner T, Wania F et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2006; 40:4867-4873.
2. Jaward FM, Farar NJ, Harner T et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2004; 38:34-41.
3. Muñoz-Arnanz J, Sáez M, Aguirre JL et al. *Environ. Int.*, 2011; 37: 572-576
4. Jaward FM, Zhang G, Nam JJ et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2005; 39:8638-8645.

DETERMINATION OF PCDD/Fs IN THE LEACHATES OF A MUNICIPAL WASTES LANDFILL

Vallejo M¹, San Román MF¹, Ortiz I¹,

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Cantabria
e-mail: vallejommm@unican.es

Introduction

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) are a family of persistent organic pollutants (POPs) that comprises 210 congeners. Seventeen of these congeners, which have the positions 2,3,7,8 chlorinated, are of scientific and public interest due to their toxicity and potential effects on human health, mainly due to their persistence and bioaccumulative behaviour¹. PCDD/Fs occur as accidental byproducts from combustion and metallurgical processes, industrial synthesis of chlorinated chemicals, paper and pulp industry and road traffic. These compounds are ubiquitous throughout the environment and they can be detected in air, water, soil, sediment and biota². Landfills and waste dumps are PCDD/Fs reservoirs in the environment³. Municipal solid wastes (MSW) can contain PCDD/Fs as a result of contaminated products in the waste stream and from atmospheric deposition. In the landfilling of MSW the generation of leachates can cause the PCDD/Fs mobilization into deeper layers of soils and/or groundwater. In fact, leachates from landfills and waste dumps are one of the main sources of water pollution². Therefore, and taking into account that PCDD/Fs can be expected to create a threat to health and nature if released into the natural environment, the evaluation of their presence in landfill leachates is of paramount relevance. The aim of this work was to determine the levels of PCDD/Fs in the leachate of a MSW landfill located in the Cantabria Region (Spain). The determination has been performed following the EPA method 1613 for analysis of PCDD/Fs by isotope dilution and High Resolution Gas Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry (HRGC-HRMS)⁴.

Materials and Methods

Samples Collection and Preparation

Leachate waters from Meruelo landfill (Cantabria, Spain) were collected from the drainage system before their pre-treatment and then were kept under refrigeration. For their preparation, samples (0.5 l) were spiked with a mixture of ¹³C-labeled solution of PCDD/Fs (Wellington Laboratories, Ontario, Canada) and after one hour, they were extracted three consecutive times with 60 ml of dichloromethane each in a separatory funnel. Then, the extracts were concentrated in a Laborota 4000 rotatory evaporator and treated with H₂SO₄. Afterwards, they were cleaned-up automatically by liquid-solid adsorption in the Power-PrepTM system using silica, alumina and carbon columns. The final extracts were concentrated in the rotatory evaporator and then were concentrated to dryness with a nitrogen stream.

Instrumental Analysis

The purified extracts were analyzed by the Chromatography Service (SERCROM) of the University of Cantabria using the DFS mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) in the multiple ion detection mode at a resolution of 10,000 (10% valley definition). Final results were expressed both in concentration and in I-TEQ values according to toxic equivalency factors (I-TEFs).

Results and Discussion

First of all, it was necessary to set up the analytical methodology to determine PCDD/Fs in water samples through the analysis of ultrapure water spiked with PCDD/Fs standards in order to verify the accuracy, the recoveries and the absence of contamination. To achieve this goal, three precision and recovery experiments were made using ultrapure water spiked with LCS

(Labeled Compound Stock Solution) and PAR (Precision and Recovery Stock Solution) standards. It was obtained an average recovery of labeled compounds between 68% for 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF¹³C to 95% for 1,2,3,7,8-PeCDD¹³C, all within the EPA method established limits. Furthermore, the relative standard deviation (RSD) in the analysis of native PCDD/Fs, ranging from 40 pg/l for 2,3,7,8-TCDD to 400 pg/l for OCDD, was in the range of 11.79% for OCDF to 16.95% for 1,2,3,6,7,8-HxCDF. Therefore, the ability to generate acceptable precision and recoveries in the analysis was verified. In addition, three blank experiments were measured using ultrapure water spiked with LCS standard. The average recovery of labeled compounds was in the range of 74% for 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF¹³C to 90% 2,3,4,7,8-PeCDF¹³C, while the concentration of native compounds was below the minimum level establish by the EPA method verifying the absence of contamination.

Once the setting up protocol was completed, the analysis of PCDD/Fs in the Meruelo landfill leachate was carried out. The concentrations of PCDD/Fs ranged from 1.11 pg/l for 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF to 3535.60 pg/l for OCDD and from 0.01 pg I-TEQ/l for 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF to 5.15 pg I-TEQ/l for 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD. The predominant isomers were the OCDD and the 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD accounting for the 85% and 12% respectively, of the sum of the 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs. This congener profile was consistent with other results of PCDDs/Fs analysis encountered in different landfill leachates⁵. In addition, the congener pattern was similar to those found in sewage sludge⁶ and also to the pattern of PCP contamination by PCDD/Fs^{6,7}. In a typical commercial PCP pattern, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF dominates over 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF⁶ which is the same profile found in the Meruelo leachate. Another index that has been used to relate PCP as a source of PCDD/Fs is the ratio between 1,2,3,6,7,8-HxCDD and 1,2,3,4,7,8-HxCDD that is generally higher than 100⁶. In our case this ratio is 0.98 indicating that the PCP is not the only source of PCDD/Fs in the Meruelo leachate.

Conclusions

The analytical methodology for the determination of PCDD/Fs in aqueous matrices based on the EPA method 1613 has been established by means of three precision and recovery experiments and three blanks, which were carried out using ultrapure water spiked with PCDD/Fs standards. In these experiments, the results met the acceptance criteria and the limits established by the EPA method verifying the ability to generate acceptable precision and recoveries and the absence of contamination in the analysis. Once it was demonstrated the validity of the method, the Meruelo Landfill leachate was analyzed. The concentrations of PCDD/Fs ranged from 1.11 pg/l for 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF to 3535.60 pg/l for OCDD and from 0.01 pg I-TEQ/l for 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF to 5.15 pg I-TEQ/l for 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD. The predominant isomers were the OCDD and the 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD accounting for the 85% and 12% respectively, of the sum of the 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs.

Acknowledges

Financial support from Projects N° CTQ2008-05545, CTQ2008-00690/PPQ (MICINN, SPAIN) is gratefully acknowledged.

References

1. Martínez, K., Abad, E., Rivera, J. *Chemosphere*, 2006. 65:382-389.
2. Rodriguez, C., Cook, A., Devine, B., Van Buynder, P., Lugg, R., Linge, K., Weinstein, P. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2008; 5:356-367.
3. Fiedler, H. Editorial Springer, 2002.
4. EPA-1613 Method: Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. USEPA, 1994.
5. Pujadas, E., Díaz-Ferrero, J., Martí, R., Broto-Puig, F., Comellas, L., Rodriguez-Larena, M.C. *Chemosphere*, 2001. 43:449-454.
6. Stevens, J., Green, N.J.L., Jones, K.C. *Chemosphere*, 2001. 44:1455-1462.
7. Hagenmaier, H., Linding, C., She, J. *Chemosphere*, 1994. 29:2163-2174.

Screening Dioxins and Furans (PCDDs / PCDFs) in Various Foodstuffs using a Tandem Quadrupole GC-MS/MS Instrument

José Juan Rivero³, Perter Fürst¹, Thorsten Bernsmann¹, Dominik Baumeister¹, Chris Sandy²

¹ Chemical and Veterinary Analytica Institute (CVUA-MEL); ²Agilent Technologies UK Ltd,

³Agilent Technologies Spain Ltd

e-mail: jose.rivero@agilent.com

Introduction

PCDDs and PCDFs ('Dioxins') are present ubiquitously in the Environment. They are created as a result of anthropogenic activities such as the combustion of contaminated waste, pesticide and herbicide manufacture and from the chemical processes associated with paper / pulp production. These chemicals are lipophilic in nature and bio-accumulate in the adipose tissues of farm animals, poultry, fish and sea-food. Dioxins are highly toxic persistent organic pollutants (POPs) and it is estimated that more than 80% of human exposure is a result of the ingestion of animal related foodstuffs. Current US and European Union legislation requires the confirmation of Dioxins in foodstuffs using GC-High Resolution Mass Spectrometry (GC-HRMS) although EU legislation also makes provision for the screening of Dioxins in foodstuffs by other chromatographic techniques or by means of bio-assay.

The objective of this poster is to illustrate the method and results obtained from the analysis of PCDDs and PCDFs in foodstuffs by GC-MS/MS and to bench-mark the technique versus the results obtained by GC-HRMS.

Sample Preparation and Analysis

Sample preparation (extraction / clean-up) of various foodstuffs was performed by using multiple liquid / solid chromatography columns, loading the food samples and adding a labeled mixture of all dioxins/furans at the start of the extraction procedure.

Samples were added to an acidified silica column (40% sulphuric acid) and eluted with hexane. Sample clean up was then performed using a Florisil column followed by an active carbon column. The extract was collected as 3 fractions containing (1) PCDDs / PCDFs, (2) mono-ortho-PCBs plus indicator PCBs and (3) Co-planar PCBs, by eluting with various solvents.

After extraction, the injection internal standards, ¹³C₁₂-1234-TCDD and ¹³C₁₂-123789-HxCDD, were added.

The Dioxin fraction was reduced in volume using a rotary evaporator and the final volume of extract made up to 20uL with Toluene. 2uL volumes were injected on to the HR-GCMS system and then the same vials transferred to the Agilent GC-MS/MS system for repeat analysis also using a 2uL injection.

Results and discussions

The SRM chromatograms for the lowest calibration standard (100fg injected for each target analyte) were obtained. The chromatographic resolution of the hexa-PCDF and hexa-PCDD isomers was solved.

Replicates of 2uL injections (n=10) were made of the 0.05pg/uL standard (ie 100fg injected on-column) was developed and the mean peak-to-peak signal-to-noise was determined as 10 : 1 (all S/N values were calculated using the same noise region taken between 34-37 minutes) and the raw area reproducibility (RSD %) as 8.3.

The GC-MS/MS system was calibrated with a 7-point internal standard calibration with

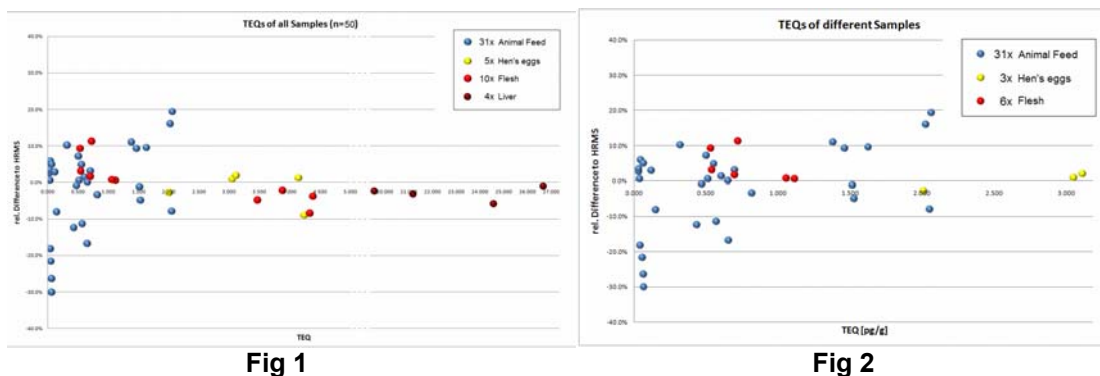
reference standards at a concentration of 0.05 pg/ul to 5 pg/uL (except OCDD which was calibrated between 0.5 pg/uL and 50 pg/uL) and all analytes gave linear calibration co-efficients greater than 0.99 and quantitative results were calculated using the average of response factors.

In order to assess the quantitative performance of the GC-MS/MS system, 50 samples of various foodstuffs - Liver (x4), hens's eggs (x5), poultry meat (x6), beef (x4) and animal feed (x31) were extracted and the same extracts analysed using both a GC-HRMS system and the Agilent 7000B GC-MS/MS system.

Quantitative results were calculated using WHO₉₈ Toxic Equivalency Factors (TEFs) and reported as TEQ values (sum of Dioxins PCDD/Fs pg/g fat).

A comparison of the quantitative results (Upperbound values) obtained on the GC-MS/MS system versus the GC-HRMS system is shown in **Figure 1**. The x-axis is the quantitative result for each sample and the y-axis shows the percentage difference between the quantitative results measured on the GC-MS/MS system and the GC-HRMS system.

Figure 2 shows the quantitative results for those samples which gave TEQ values of 3 pg/g or below and is annotated with both the maximum limits (ML) and action limits (AL) for hen's eggs, poultry meat and animal feeds as currently stipulated by EU legislation.



The quantitative results generated by the 7000B GC-MS/MS system are within a range of +/- 10-20% of the results obtained on the GC-HRMS system (Upperbound values). At very low TEQ values (< 0.2 pg/g - well below the AL for animal feed) the difference becomes greater due to the lower LOD provided by the GC-HRMS system. In animal feeds, the LOD of the GC-HRMS system was 0.01-0.06 pg/g whereas on the GC-MS/MS system it was 0.02-0.08 pg/g.

Conclusions

The Agilent 7000 GC-MS/MS system provides linear and reproducible responses for the screening of PCDDs and PCDFs in foodstuffs. Individual congeners can be measured down to low pg/g TEQ values and, in this study, were shown to be +/- 10-20% of the values obtained on a GC-HRMS system. At low pg/g TEQ values, as exhibited in some animal feed samples, the greater difference in upperbound quantitative results between the two instruments can be attributed to the lower LODs provided by the GC-HRMS system.

An additional advantage of GC-MS/MS screening for dioxins is that it measures each congener specifically and therefore can provide data on the contribution of the individual dioxin and furan congeners which could prove useful in determining the source of contamination. This information is not provided by screening techniques based on bio-assay.

Acknowledgements

To Professor Dr Peter Furst, Dr Thorsten Bernsmann and Dominik Baumeister of the CVUA-MEL Laboratory in Munster, Germany who provided the majority of the data presented in this poster.

References

1. US EPA Method 1613B - Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope dilution HRGC/HRMS.
2. COMMISSION REGULATION (EC) No 1883/2006 of 19 December 2006 – Laying down methods of sampling and analysis of for the official control of levels of dioxins and dioxin-like PCBs in certain foodstuffs.
3. COMMISSION REGULATION (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 – Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.

PCDD/Fs Y DL-PCBs EN MUESTRAS DE SUERO HUMANO. POSIBLE RELACIÓN CON ENDOMETRIOSIS

Parera J¹, Martrat MG¹, Sauló J¹, Mattioli L², van Bavel B², Carmona F³, Martínez-Zamora MA³, Ábalos M¹, Galceran MT⁴, Balasch J³, Rivera J¹, Abad E¹

¹Laboratorio de Dioxinas, Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC; ²Man-Technology-Environment Research Centre (MTM); ³Dpto. Ginecología, Hospital Clínic de Barcelona; ⁴Dpto. Química Analítica, Universitat de Barcelona
e-mail: estaban.abad@idaea.csic.es

Introducción

Las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD), policlorodibenzofuranos (PCDF) y los bifenilos policlorados tipo dioxinas (DL-PCBs) son compuestos que pueden tener efectos adversos para la salud humana^{1,2}. Entre los principales efectos que se han descrito en la literatura se citan el retraso en el crecimiento del feto humano o de niños, disfunción neuronal, deficiencia en la tiroides, inmunodeficiencia, efectos adversos en la reproducción o cáncer³.

La endometriosis es una enfermedad que afecta al 10% de las mujeres en edad fértil^{4,5} y se caracteriza por un crecimiento extrauterino del tejido endometrial, el cual causa sangrado e inflamación. A pesar de la asiduidad con la que se produce esta enfermedad en mujeres en edad fértil, se conoce muy poco sobre su patología. Algunos autores sugieren que los disruptores endocrinos, como las PCDD/PCDF o los DL-PCBs, pueden jugar un papel muy activo en el crecimiento de la endometriosis⁴.

El presente trabajo constituye la continuación de un estudio preliminar iniciado en 2008 entre el Lab. de Dioxinas del IDAEA-CSIC, el Dpto. de Ginecología del Hospital Clínic de Barcelona y el Dpto. de Química Analítica de la Universidad de Barcelona sobre la posible asociación entre los niveles de PCDD/PCDF y DL-PCBs y la endometriosis.

Materiales y Métodos

Diseño del estudio

13 pacientes con endometriosis severa fueron seleccionadas para este estudio. Las muestras de sangre fueron recogidas individualmente y el plasma fue obtenido dentro de las 24h siguientes a su extracción. Las muestras de tejido adiposo fueron recogidas al mismo tiempo que las muestras de sangre.

Análisis instrumental

La extracción de las muestras se llevó a cabo mediante extracción en fase sólida con cartuchos de C₁₈. Las muestras fueron fortificadas con una mezcla de ¹³C₁₂-PCDD/PCDF (EPA-1613LCS, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada) y ¹³C₁₂-DL-PCB (WP-LCS, Wellington Laboratories Inc., Guelph, Canada). La purificación se realizó mediante un sistema automatizado (Power-PrepTM system, Fluid Management Systems Inc., Waltham, MA, USA) basado en el uso de sílica multicapa, alúmina básica y carbón PX-21 como adsorbentes. La determinación de materia grasa se realizó mediante métodos enzimáticos^{6,7}.

Para el análisis de las muestras se usó la cromatografía de gases (GC) acoplada a la espectrometría de masas de alta resolución. Todos los análisis fueron realizados en un sistema cromatográfico de gases consistente en un cromatógrafo 6890N GC System (Agilent Technologies Inc., Palo Alto, CA, USA) con una columna cromatográfica capilar DB-5ms (60m x 0.25 mm d.i. x 0.25µm de espesor de película)(J&W Scientific, CA, USA) y conectado a un HRMS Autospec Ultima NT (geometría EBE) (Micromass, Manchester, UK) controlado mediante el Software MassLynx.

Resultados y Discusión

En un estudio previo se determinaron los niveles de PCDD/PCDF y DL-PCB en 5 sujetos con endometriosis severa. Los resultados obtenidos para la concentración de PCDD/PCDF fueron entre 32 y 88 pg WHO-TEQ/g grasa, mientras que para los DL-PCB las concentraciones fueron menores, entre 1 y 23 pg WHO-TEQ/g grasa. Los valores encontrados para las PCDD/PCDF son claramente superiores que las concentraciones reportadas por el Laboratorio de Dioxinas para muestras control de una población general en sujetos del mismo sexo y edad cuyos valores están comprendidos entre 11 y 23 pg WHO-TEQ/g grasa.

En el presente trabajo los niveles encontrados para las PCDD/PCDF se encuentran entre los 10 y 29 pg WHO-TEQ/g grasa y entre 4 y 29 pg WHO-TEQ/g grasa para los DL-PCBs. Cabe comentar que los niveles de PCDD/PCDF encontrados en pacientes con endometriosis fueron significativamente inferiores a los del estudio preliminar anteriormente descrito y tan solo ligeramente superiores a los encontrados en las muestras control para sujetos de población general con el mismo sexo y edad. Por otra parte, los resultados obtenidos para los DL-PCB en pacientes con endometriosis fueron similares a los obtenidos en el estudio preliminar y a los sujetos control.

A fin de completar el estudio, se han determinado los niveles de PCDD/PCDF y DL-PCB en 5 muestras de tejido adiposo. Los niveles encontrados en estas muestras para PCDD/PCDF se encuentran entre los 4 y 8 pg WHO-TEQ/g grasa y para los DL-PCBs, entre 3 y 11 pg WHO-TEQ/g grasa. Estos niveles son inferiores a los encontrados en la bibliografía para muestras de tejido adiposo en población general cercana a una planta incineradora de residuos urbanos⁸. Estos resultados muestran que los niveles de PCDD/PCDF en las muestras de suero de sujetos con endometriosis severa son ligeramente superiores a los encontrados en las muestras control. Este hecho podría sugerir una posible asociación del contenido de PCDD/PCDF con el desarrollo de la enfermedad aunque se requiere analizar muestras control de mujeres que no sufran la enfermedad a fin de poder evaluar las diferencias en concentración observadas.

Referencias

1. World Health Organization, 1998. Executive summary— Assessment of the health risk of dioxins: Re-evaluation of the tolerable daily intake (TDI). WHO Consultation (Geneva).
2. Fries GF. J. Anim. Sci. 1995; 73:1639.
3. Geyer HJ, Rimkus GG, Scheunert I, Kaune A, Schramm KW, Kettrup A, Zeeman M, Muir DCG, Hansen LG, Mackay D. The Handbook of Environmental Chemistry. Springer-Verlag, Berlin, pp. 2000; 1-166.
4. Birnbaum LS, Cummings AM. Environ. Health Perspect. 2002; 110:15.
5. Eskenazi B, Warner ML. Obstet. Gynecol. Clin. North Am. 1997; 24:235.
6. Patterson DG et al. Method 6. Environm. Carcinogens. Methods of analytical and exposure measurement. Vol 11. Scientific Publication nº 108. WHO, IARC, Lyon, France, 1991.
7. Pérez F, Abad E, Llerena JJ, Caixach J, Rivera J. Organohalogen Comp. 2004, 66:533.
8. Nadal M, Domingo JL, García F, Schuhmacher M. Chemosphere. 2009, 74:1471.

INSTRUMENT PERFORMANCE STANDARDS: A NEW CONCEPT FOR FAST ROUTINE PERFORMANCE CHECKS AND METHOD DEVELOPMENT IN GC/MS ANALYSIS OF DIOXINS AND FURANS

Krumwiede D., Mehlmann H.
Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany
e-mail: dirk.krumwiede@thermofisher.com

Introduction

Due to their high toxicity, persistence and bioaccumulation properties Dioxins and Furans need to be monitored at lowest levels in food and feed. Repeatedly reoccurring regional incidents of Dioxin / Furan contamination in the food chain (e.g. in Italian Mozzarella, Irish pork, etc.) causing public concern and heavy economic impacts demonstrate that constant efforts have to be taken in this monitoring activity.

Regulations as in the European directives define maximum permitted levels in food and feed, which require analytical instruments being able to detect and quantify absolute amounts of Dioxins / Furans in the mid to the low femtogram range in routine. Efficient tools to develop and optimize instrument methods which meet these requirements and fast tests which routinely allow checking and confirming the validity of the current instrument performance are desirable. The concept of Instrument Performance standards – a set of two special designed standards – can help to reach the above described benchmarks.

Material and methods

All measurements were carried out on a Thermo Scientific DFS (high resolution sectorfield mass spectrometer) coupled to two Thermo Scientific Trace GC Ultra supported by an extra-wide Thermo Scientific Triplus autosampler. GC columns used included Thermo Scientific TR-Dioxin 5ms 30 m x 0.25 mm (0.1 μ m) and TR-Dioxin 5ms 60 m x 0.25 (0.25 μ m) coupled to a SSL injector.

Results and Discussion

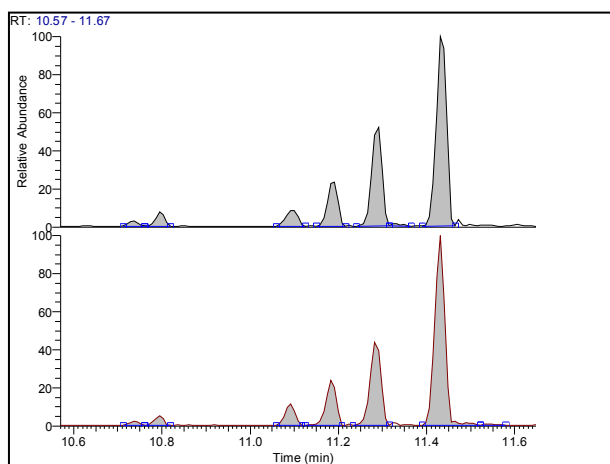


Figure 1: Sensitivity Standard: quantification and ratio mass trace of tetra Dioxins; TCDD congeners from left to right: 1368 - 2 fg/ul, 1379 - 5 fg/ul, 1378 - 10 fg/ul, 1478 - 25 fg/ul, 1234 - 50 fg/ul and 2378 -100 fg/ul (in nonane); 1 μ l injected

For reasons given above the current performance capabilities of an analytical instrument used for Dioxin / Furan analysis need to be checked on a constant basis in a routine lab. Typically this could be done by analyzing a low concentrated standard. Often the limits of detection and quantitation are then extrapolated from the higher concentration levels in these standards down to far lower values. Real measurements of these very low levels seldom take place and would require repeated injections of decreasing concentrations until the point of minimum Signal-to-Noise values are met. In most laboratories the time for preparing series of diluted standards and measuring them is not given. This leaves significant uncertainty concerning the real instrument performance for very low levels (e.g. low level linearity).

The special Instrument Performance standard 1 (“sensitivity/linearity standard”) as illustrated in **Figure 1** contains 6 different native tetra Dioxin congeners which can easily be separated via GC on 30 or 60 m 5-Phenyl type apolar columns. The concentrations of the different congeners rise from the first to the last eluting analyte (2, 5, 10, 25, 50 and 100 fg/ul). One internal standard is included at 5 pg/ul (2378 ¹³C TCDD).

This standard is used for method development and optimization or for routine performance checks of a GC/MS. A single injection allows checking for the following parameters at 6 different concentration levels:

- lowest level detected
- isotope ratios at different levels
- Signal-to-Noise at different levels
- Correct relative peak areas on quantitation and ratio mass trace
- Single injection calibration curve

Based on the results of such measurements it can be decided if further method optimization is needed to meet the sensitivity requirements in a given situation (e.g. injection volume), how much sample should be processed to reach overall low level analysis goals of the complete method, if maintenance is needed to re-establish the former instrument performance, etc.

A second standard containing the same congeners but all at the same concentration level completes the instrument performance standard set. All congeners of this “repeatability/stability” standard are equally concentrated (5 pg/ul). This standard can be used for proving how similar response factors for the different congeners are, but also allows defining correction factors in this aspect.

Using this standard statistical data can be acquired in a very fast and efficient way, giving 6 values from a single injection (e.g. peak areas or RRFs).

Using the set of above described instrument performance standards the method or instrument performance can be evaluated fast and efficiently with a high precision allowing comparison of different analytical methods, instruments or technologies.

In addition, many further aspects of optimization are possible, e.g. optimizing the number of sampling points over the peak or the relative distribution of dwell times between natives and internal standards both for minimized RSDs and thus best performance.

Acknowledgements

To Brock G. Chittim from Wellington Laboratories Inc. (Ontario, Canada) for preparing the tetra dioxin samples as designed by the Thermo Fisher Scientific application lab.

TRIPLE QUAD GC-MS/MS AS A TECHNIQUE FOR PCDD, PCDF AND DL-PCB DETERMINATIONS IN MILK

Nicola Iacovella¹, Anna Maria Ingelido¹, Elena de Felip¹, Gianfranco Brambilla¹, Michal Godula², Hans-Joachim Hubschmann² and Dirk Krumwiede²

¹Istituto Superiore di Sanità, Rome, Italy, ²Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany

Introduction

As a consequence of safety concern about dietary exposure to POPs, regulatory bodies such as the US Food and Drug Administration (US FDA), the US Environmental Protection Agency (US EPA), and the European Union (EU) authorities have produced detailed testing guidelines for dioxins (PCDDs and PCDFs) and dioxin-like substances (DL-PCBs) in food of animal origin. One of the most relevant dietary sources of exposure is represented by milk and dairy products, whose maximum levels (MLs) and action levels (ALs) for the aforesaid contaminants are set by EU Commission Regulations 1881/2006/EC and 1883/2006/EC and Recommendation 2006/88/EC, as shown hereafter.

Milk and dairy products, including butter fat	PCDDs+PCDFs, ML	PCDDs+PCDFs+DL-PCBs, ML
	3.0 pgWHO-TEQ ₁₉₉₇ /g fat	6.0 pgWHO-TEQ ₁₉₉₇ /g fat
	PCDDs+PCDFs, AL	DL-PCBs, AL
	2.0 pgWHO-TEQ ₁₉₉₇ /g fat	2.0 pgWHO-TEQ ₁₉₉₇ /g fat

Determination of PCDDs, PCDFs, and DL-PCBs at regulatory levels requires very low limits of detection and quantitation and asks for highly selective and sensitive testing techniques. High resolution mass spectrometry (HRMS) based on magnetic sector instruments has long been and still is the reference and confirmation measurement method for the chemicals of interest. Today the food industry is looking for well performing screening methods and relies on external contract laboratories for confirmation of results obtained from mainly bioassay screening methods with a high burden of often false positive results

Materials and methods

A new approach for PCDD, PCDF, and DL-PCB determination by a Triple-Quadrupole (TQ) GC-MS/MS technique operating in the selected reaction monitoring (SRM) mode is proposed for screening of the food samples contaminated with dioxins and related compounds. The TQ-SRM technique achieves comparable selectivity and detection capability as the selected ion monitoring (SIM) technique normally used by HRMS-based measurements for low concentrations in complex matrices. The high selectivity of SRM shown is due to the increased mass resolution of the employed type of analyzer and the characteristic ionized species produced by secondary CID fragmentation, so that the isobaric interference caused by sample matrix can be minimized.

Results and Discussion

The SRM technique was applied to the analysis of commercial cow milk by using the Thermo Fisher Scientific TSQ Quantum GC-MS/MS. The results obtained for PCDDs, PCDFs, and DL-PCBs have been compared with the regulatory MLs, showing that the sensitivity delivered by the instrument used for the study was adequate to meet the EC regulations and comparable with the official confirmatory methods.

Índice de autores

A

Abad E.	27,37,45, 57, 63, 69, 73, 123
Ábalos M.	27, 37, 45, 63, 69, 123
Adrados M.A.	45
Alaee M.A.	39
Alonso E.	97, 103
Aracil I.	47, 53
Arellano L.	41, 65
Arruti A.	99
Aurrekoetxea J.J.	57

B

Balasch J.	123
Barceló D.	91
Barón E.	91
Bartolomé A.	31
Bartrons M.	67
Baumeister D.	83, 119
Beltran E.	97
Bernsmann T.	83, 119
Bertolero A.	69
Beser M.I.	59
Blasco P.	29, 53, 89
Brambilla G.	127

C

Caixach J.	31, 37, 61
Carbonell G.	97
Carmona F.	123
Carrizo D.	35
Castañó A.	63
Catalan J.	67
Concha Graña E.	113
Conesa J. A.	29, 49, 89
Cortés M.A.	85

D

De Felip	127
De la Torre A.	39, 97, 103
Durán L.	105

E

Edo M.	47
Egea S.	29, 89
Eljarrat E.	91

F

Fernández C.	97
--------------	----

Fernández M.F.	63
Fernández P.	41, 65
Fernández-González V.	77
Fernández-Martínez G.	77, 113
Fernández-Olmo I.	99, 109, 111
Fernández-Villarrenaga V.	77, 113
Fiedler H.	19, 27
Flores C.	37, 61
Focant J.F.	15
Font R.	47, 49, 53, 55, 89
Fort M.	35
Franco-Hernández M.A.	77
Fullana A.	51
Fürst P.	83, 119

G

Galcerán M.T.	33, 123
García E.	17, 105
García-Johansson V.	105
Godula M.	127
Gómara B.	71
Gómez S.	95
Gómez-Rico M. ^a F.	55
González M.J.	71
González-Doncel M.	97
Gorri D.	95
Grimalt J.O.	35, 41, 65, 67
Gutiérrez B.	93

H

Hernando M.D.	17, 105
Herraez I.	97
Herrero L.	71
Huebschmann H.J.	127

I

Ibarluzea J.M.	57
Ingelido A.M	127
Irabien A.	95, 99, 109, 111

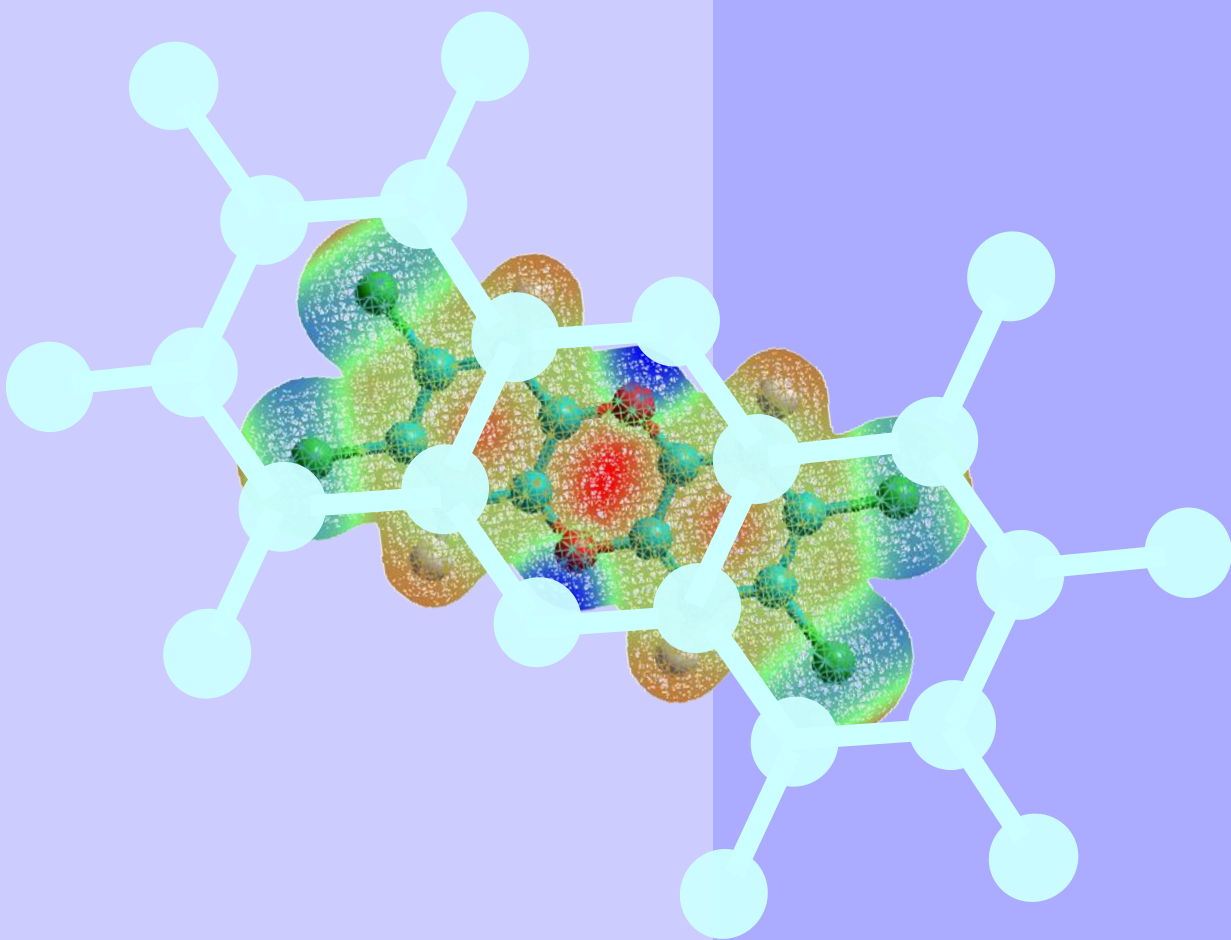
J

Jiménez B.	73, 115
Jiménez J.A.	63

K

Kärrman A.	37
Krumwiede D.	81, 125, 127

L					
Lacorte S.	69		Prada Rodríguez D.	77, 113	
Lacovella N.	127		Pro F.J.	97	
Lara-Gonzalo A.	93		Puente M.	109	
López Mahía P.	77, 113				
Lundin L.	51				
M			R		
Marco A.	71		Reiner E.J.	39	
Martín F.	97		Rey L.	29	
Martínez K.	45		Rey M.D.	29, 53	
Martínez M.A.	39, 97, 101, 103		Rivera J.	23, 45, 57, 61, 63, 123	
Martínez-Zamora M.A.	123		Rivera-Austrui J.	45	
Martrat M.G.	27, 37, 63, 69, 123		Rivero J.J.	83, 119	
Mattioli L.	123		Roscales J.L.	73, 115	
Mehlmann H.	125		Ruiz S.	111	
Miranda F.	97				
Moltó J.	49, 51, 89		S		
Morales L.	69, 73		San Román M.F.	117	
Moreno A.	55		Sánchez A.I.	105	
Munategui Lorenzo S.	77, 113		Sanchez Uría J.E.	93	
Muñoz M.	55		Sandy C.	83, 119	
Muñoz-Arnanz J.	73, 115		Santos F.J.	33	
			Santos J.	69	
N			Sanz P.	97, 101, 103	
Navarro I.	97, 101		Sauló J.	63, 123	
Navas J.M.	17, 105		Shen L.	39	
			Silcock P.	81	
O			V		
Olea N.	63		Vallejo M.	117	
Olmos J.	33, 69		van Bavel B.	21, 37, 123	
Ortiz I.	117		Vaquero J. J.	17, 105	
Ortuño N.	49		Ventura F.	61	
			Vicente J.	69	
P			Viñas-Diéguez L.	77	
Pablos M.V.	97		Vizcaino E.	35	
Pardo O.	59				
Parera J.	37, 57, 63, 123		Y		
Pérez-Pozo A.	37		Yusà V.		
Pisonero J.	93				
Porcel M.A.	97		Z		
			Zubero M.B.	59	
				57	



Colaboran:

