



Mecanismos de deposición de contaminantes orgánicos persistentes en zonas remotas de Europa

Lourdes Gissel Arellano Da Silva

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

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

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

Las zonas remotas de alta montaña situadas en latitudes templadas y tropicales están consideradas como las únicas regiones continentales que quedan en la naturaleza con poca o ninguna influencia humana. Estos ecosistemas remotos son extremadamente útiles para el estudio de los niveles basales de contaminación y de los cambios que tienen lugar a nivel global, ya que al encontrarse alejados de las áreas de actividad humana, todo cambio que experimenten estará provocado por mecanismos que operan a escala regional o global. Por otro lado, el hecho de ser ecosistemas relativamente simples los hace muy sensibles y vulnerables a fenómenos como la lluvia ácida, el cambio climático global o la entrada de sustancias tóxicas como los Contaminantes Orgánicos Persistentes.

Este trabajo de investigación pretende profundizar en el conocimiento de los mecanismos de distribución global de Contaminantes Orgánicos Persistentes mediante el estudio de los procesos y los factores ambientales que determinan su transporte atmosférico y posterior deposición en zonas de alta montaña de Europa.

MECANISMOS DE DEPOSICIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES EN ZONAS REMOTAS DE EUROPA

LOURDES GISSEL ARELLANO DA SILVA

2013



Universitat de Barcelona
Facultat de Química
Departament de Química Analítica



Consell Superior d'Investigacions Científiques
Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua

MECANISMOS DE DEPOSICIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES EN ZONAS REMOTAS DE EUROPA

Lourdes Gissel Arellano Da Silva

Setembre 2013

Facultat de Química
Departament de Química Analítica

Programa de Doctorat
“Química Analítica del Medi Ambient i la Pol·lució”
Bienni 2005 – 2007

MECANISMOS DE DEPOSICIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES EN ZONAS REMOTAS DE EUROPA

Memòria presentada per optar al grau de
Doctor per la Universitat de Barcelona per

Lourdes Gissel Arellano Da Silva

Directors de Tesi

Vist i plau

Vist i plau

Dr. Joan Grimalt Obrador
Professor d'Investigació
Institut de Diagnosi Ambiental
i Estudis de l'Aigua (IDÆA-CSIC)



Dra. Pilar Fernández Ramón
Científic Titular
Institut de Diagnosi Ambiental
i Estudis de l'Aigua (IDÆA-CSIC)



Tutor de Tesi

Vist i plau

Dr. Francisco Javier Santos Vicente
Professor Titular
Departament de Química Analítica
Universitat de Barcelona



Barcelona, Setembre 2013

El presente trabajo de tesis se ha realizado gracias al soporte económico conjunto del Banco de Santander Central Hispano y del Consejo Superior de Investigaciones Científicas mediante una beca de la Cátedra Volante - José Luis Cánovas. Los proyectos de investigación que financiaron los distintos trabajos realizados fueron: Proyecto Europeo EUROLIMPACS (GOCE-CT-2003-505540) y GRACCIE (CSD2007-00067).

*“No te rindas, por favor no cedas,
Aunque el frío queme,
Aunque el miedo muerda,
Aunque el sol se ponga y se calle el viento,
Aún hay fuego en tu alma,
Aún hay vida en tus sueños
Porque cada día es un comienzo nuevo,
Porque esta es la hora y el mejor momento”.*

Mario Benedetti

AGRADECIMIENTOS

¡Llegó el momento tan esperado!

Hace unos cuantos años empezó esta aventura de venirme a Europa desde un país que su territorio es una "llanura suavemente ondulada" con una altura máxima natural de 516 m (Cerro Catedral) a hacer una tesis doctoral en contaminantes en áreas remotas de alta montaña con altitudes que varían entre los 1100 y 2500 m. Sin dudas que la tesis y todo lo que implica es una experiencia de vida inolvidable.

En primer lugar deseo agradecer a los directores de tesis Dr. Joan Grimalt y Dra. Pilar Fernández (a quienes curiosamente conocí en un curso en Montevideo) por haberme dado la oportunidad de formar parte de vuestro grupo para realizar este trabajo de investigación. Vuestros comentarios, correcciones, opiniones han sido de gran ayuda en el trabajo desarrollado.

Al Dr. Javier Santos, gracias por aceptar la tutoría de esta tesis, por realizar todas las consultas necesarias cuando nos surgía una duda (sobre todo con el nuevo reglamento en este último tramo de la tesis) y por la rapidez en la corrección de la memoria.

Al Jordi López, moltes gràcies per la teva ajuda amb tot el tema de les "backtrajectories", els càlculs amb el Matlab, i sempre tractar de solucionar els problemes amb programes, mapes, etc.

A "la" Pilar porque en todos estos años ha sido mucho más que la co-directora de tesis, es una científica excelente además de buena persona, con la que he podido hablar de todos los temas y con la que hemos compartido muchas comidas en la ruidosa mesa del comedor, calçotades, congresos, viajes.

Al Joan que és un gran científic amb un cor molt gran i que em va ajudar molt en moments que mai hagués imaginat que viuria.

Un agraïment molt especial a la Carme i l'Ester, que van acompanyar-me un día de gener de fa gairebé 5 anys i que van donar-me support tantes vegades. A todos los amigos que me ayudaron de distintas maneras también gracias! (la lista es muy larga, por suerte).

Obviamente que estos años en el laboratorio no hubieran sido lo mismo sin el "gran Grimalt's Team", a quienes los siento como si fueran parte de mi familia... Hemos vivido todo tipo de situaciones, pero han sido muchos los momentos buenos en el laboratorio compartiendo la campana, conversaciones, risas, comidas, preparando regalos de tesis, etc. Fuera del lab también, tantas horas de excursiones en las que conocí la Catalunya profunda, juegos, fiestas, salidas de fin de semana, fondues, cenas, calçotades a Valentines, viajes.

Podría escribir un párrafo de cada uno con anécdotas pero solo trataré de mencionarlos a todos Carme, Oscar, Esthercita, Deivit, Carolina, Roger, Mireia, Daniel, Mercè, Eva, Roberto, Antón, Nelia, Martita, Sam, las Martas, Yolanda, Bibi, Barend, Belén, Natalia, Patricia, Josep, Inma, Esther, Anuar, Cons, Montse F., Teresa. Con nuevos integrantes: Martina, Nuria, Xavier.

A la gente de los otros grupos: Sabine, Sabino, Diana, Naiara, Anita, Ma. José, Víctor, Silvia.

A las chicas del laboratorio de masas, Dori, María, Roser por vuestra invaluable ayuda con todos los problemas con los GC-MS y a Patricia del laboratorio de gases. A todo el personal del CID que te facilita las cosas.

A mis amigos de fuera del CSIC... un agradecimiento muy especial a la "gente de Aribau" porque a partir de Anabel y Ester, conocí al resto y aún conservamos la amistad, Rosanna, Marta, Hermes, Paco, Emili, Alexis y a los integrantes peques Alan y Oriol.

A Fernando, que nos conocimos por el retraso de un vuelo de Pluna a Uru y ya van muchos años que somos amigos. A María Carriquiry por su amistad desde hace tantos años. A Anna y Philippe, por compartir muchos momentos incluso los preparativos de vuestra boda conmigo. A la gent del curs de cuina, especialment a la Tere, el Xavi, l'Enric, la Li, l'Àngel i la resta. A las compis de piso de estos años.

A mis amigos de Uru, al grupo de la Facu de Química, a los que viven allá y a los que están por el mundo, en especial a Cris, que vino dos veces a visitarme, pero no me olvido de Noel, Ele, la Pata, Marisol, Ale, Leticia, Mariana, Cecilia, Ernesto, Eduardo, Javier, Leo, mi amiga Carla la psicóloga, al Leíto y a los 10 niños o más que han nacido en estos últimos años. A Tere, Andrea F., María Laura, Andrea y Gabriela. Gracias a todos por mantener el contacto y que cada vez que nos vemos parece que el tiempo no ha pasado.

A Rosario, mi primera jefa con la que nos une una amistad de hace ya más de 10 años. A Caterina (mi verdadera jefa de los ELISA) y su flia (por su bombardeo de preguntas en dos segundos para ver cómo estoy en todos los aspectos), Sole, Carmiña.

Esta tesis está dedicada a mi familia, en especial a mis padres que a lo largo de estos años han sufrido mucho estar separados físicamente sobre todo en determinadas ocasiones, dos personas excepcionales a las que amo profundamente. Obviamente que los más de 10.000 km que nos separan se notan, pero los siento muy cerca con las videollamadas, llamadas, mensajes, etc, gracias por vuestro invaluable apoyo en todos mis emprendimientos y por qué no decir locuras.

A mi madre que es una gran mujer con una energía increíble que nos ha educado a mi hermano y a mí junto con mi padre, un hombre sereno, tranquilo. Ambos nos han transmitido unos valores que nos han formado a lo largo de la vida. A Edi y Edhel, mi hermano y mi cuñada, por ser como son, por tener esos dos hijos increíbles, por acompañar a nuestros padres en todo momento y estar siempre pendiente de ellos. A Mayder y Carlos, por estar siempre pendiente de mí.

Además, se la dedico a mis sobrinos que tanto quiero, Gastón y Lucía porque ustedes son el futuro y tan bien encaminados van.

Muchas gracias a las familias Moreno (Blanca, Manolita, Juan) y Montells (Yoli, Mariana, Eduard, Adelina), por tantos momentos compartidos en estos más de dos años que nos conocemos, por acogerme en tantas celebraciones.

Un agradecimiento y dedicatoria muy especial a una persona especial, que apareció en mi vida inesperadamente en una fecha especial... a ED!

Gracias por estar a mi lado apoyándome, por hacerme reír, por los ánimos, aguantando mil estados de ánimos a la vez (pasándolo a veces hasta peor que yo, sobre todo los últimos meses) pero siempre con una palabra de aliento, viendo el lado positivo cuando parecía que no lo había... A que nunca pensaste aquel día que te expliqué que hacia una tesis involucrara todo esto?... Pero ya está, no queda nada, y hemos llegado juntos!

Por último, a todos los que hicieron posible esta tesis o me acompañaron o se sintieron implicados en la misma, y por las prisas no he recordado vuestro nombre, que se sientan incluidos en esta frase: Muchas gracias!

ÍNDICE

RESUMEN	v
ACRÓNIMOS	ix
Capítulo 1- Introducción	1
1.1- Introducción	3
1.2- Compuestos orgánicos persistentes	4
1.2.1- Compuestos organoclorados	6
1.2.1.1 - Policlorobifenilos	6
1.2.1.2 – Hexaclorociclohexanos	9
1.2.1.3 – Hexaclorobenceno	10
1.2.1.4 – Endosulfanos	12
1.2.2 - Compuestos organobromados: Polibromodifenil éteres	13
1.2.3 -Hidrocarburos aromáticos policíclicos	17
1.3- Distribución global de Contaminantes orgánicos persistentes	20
1.3.1- Dinámica ambiental y transporte atmosférico de COPs	20
1.3.2- Distribución de COPs en zonas de alta montaña	24
1.3.3- Importancia de las zonas de alta montaña	26
1.4- Dinámica atmosférica de los Contaminantes orgánicos persistentes	27
1.4.1- Distribución gas-partícula	28
1.4.2- Mecanismos de eliminación de contaminantes de la atmósfera	28
1.4.2.1- Fotodegradación	28
1.4.2.2- Deposición seca	30
1.4.2.3- Deposición húmeda	30
1.4.2.3.1- Importancia de la nieve en la deposición de COPs en zonas de alta montaña	31
Capítulo 2- Objetivos	35
Capítulo 3- Análisis de Compuestos Orgánicos Persistentes	39
3.1 - Zonas de estudio: Áreas remotas de alta montaña de Europa	41
3.1.1- Pirineos, Lago Redon	41
3.1.2 - Alpes tirolesees, Gossenköllesee	43
3.1.3- Montañas Cairngorm, Lochnagar	46
3.1.4- Montañas Tatra, Skalnaté Pleso	48

3.2- Toma de muestra	50
3.2.1- Toma de muestra de nieve	51
3.2.2- Muestreo de deposición atmosférica en las zonas estudiada	53
3.3- Tratamiento de las muestras	56
3.4- Análisis instrumental	57
3.4.1- Compuestos organoclorados	57
3.4.2 - Endosulfanos	60
3.4.3- Polibromodifenil éteres	61
3.4.4- Hidrocarburos aromáticos policíclicos	64
3.5- Control de calidad de la metodología analítica	66
3.6- Estudio del origen de las masas de aire en las áreas remotas estudiadas	67
Capítulo 4- Resultados	75
4.1.- Desarrollo y Optimización de la metodología analítica para el análisis de PBDEs	79
ARTÍCULO 1- Analysis of polybrominated diphenyl ethers in atmospheric deposition and snow samples by solid-phase disk extraction	79
ARTÍCULO 2- Analysis of whole congener mixtures of polybromodiphenyl ethers by gas chromatography-mass spectrometry in both environmental and biological samples at femtogram levels	87
4.2- Distribución de COPs en muestras de nieve y deposición atmosférica en zonas remotas de Europa	97
ARTÍCULO 3- Long-Range -Transported Atmospheric Pollutants in Snowpacks Accumulated at Different Altitudes in the Tatra Mountains (Slovakia)	97
ARTÍCULO 4- Atmospheric deposition of polybromodiphenyl ethers in remote mountain regions of Europe	115
4.3- Estudio de las masas de aire en la zona de muestreo mediante retro-trayectorias	149
Capítulo 5- Discusión de Resultados	153
5.1.- Desarrollo y optimización de la metodología analítica para el análisis de PBDEs	155

5.2- Distribución de COPs en muestras de nieve y deposición atmosférica en zonas remotas de Europa.....	161
5.2.1- COPs en muestras de nieve.....	161
5.2.1.1- Propiedades de las muestras de nieve.....	161
5.2.1.2- Concentración de los compuestos estudiados.....	162
5.2.1.3- Composición de los COPs en nieve.....	163
5.2.1.4- Distribución altitudinal de los contaminantes.....	165
5.2.2- Deposición atmosférica de polibromodifenil éteres en zonas remotas de Europa.....	167
Capítulo 6- Conclusiones.....	173
Bibliografía.....	179

RESUMEN

Existe un acuerdo internacional, el Convenio de Estocolmo, para la eliminación o reducción de la producción y/o uso de los contaminantes orgánicos persistentes (COPs). Dicho acuerdo se alcanzó debido a los efectos nocivos de estos compuestos sobre la salud humana y los ecosistemas. Sin embargo, las propiedades fisicoquímicas específicas de estos compuestos han dado lugar a su distribución global en la Tierra, detectándose incluso en áreas muy alejadas de las fuentes de emisión o actividad humana como el Ártico o la Antártida. Por ello, a pesar del convenio citado anteriormente es necesario el estudio de la distribución global de estos compuestos en la Tierra y los mecanismos que influyen en su acumulación en las zonas de latitudes altas.

Las zonas remotas de alta montaña situadas en latitudes templadas y tropicales proporcionan algunas de las áreas continentales que quedan en la naturaleza con poca o ninguna influencia humana. Estos ecosistemas remotos son útiles para el estudio de los niveles basales de contaminación y de los cambios que tienen lugar a nivel global ya que, al encontrarse alejados de las áreas de actividad humana, todo cambio que experimenten estará provocado por mecanismos que operan a escala regional o global. Por otro lado, el hecho de ser ecosistemas relativamente simples los hace muy sensibles y vulnerables a fenómenos como la lluvia ácida, el cambio climático global o la entrada de contaminantes. De forma similar a los fenómenos que ocurren en las regiones polares, diversos estudios han mostrado el incremento de determinados contaminantes orgánicos en las zonas de alta montaña de latitudes bajas como consecuencia de los procesos de transporte, deposición y acumulación que dependen de la temperatura.

Los estudios incluidos en esta memoria de tesis doctoral tienen como objetivo profundizar en el conocimiento de los mecanismos de distribución global de COPs mediante el estudio de los procesos y factores ambientales que determinan su transporte atmosférico y posterior deposición en las zonas de alta montaña de Europa.

Así, se han estudiado diversas familias de COPs en muestras de nieve acumulada a lo largo de todo un invierno en un gradiente altitudinal en las Montañas Tatra (Europa del Este). Los contaminantes incluidos en el estudio comprenden tanto los compuestos

organoclorados cuya producción y uso está prohibido (PCBs, HCHs, HCB), como los incluidos recientemente en las listas del Convenio de Estocolmo (PBDEs, endosulfanos), así como otro grupo de contaminantes ampliamente distribuidos en el medio ambiente como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs).

Por otro lado, se han medido los flujos de deposición atmosférica de PBDEs durante más de 24 meses en cuatro zonas de alta montaña de Europa. Las zonas de estudio seleccionadas cubren una gran parte del continente europeo, con puntos ubicados al sur (Lago Redon, Pirineos) y noroeste (Lochnagar, montañas de Escocia), así como en el centro (Gossenköllesee, Alpes) y este (Skalnate Pleso, Tatras). En base al modelo meteorológico HYSPLIT se calcularon las retrotrayectorias de las masas de aire en los cuatro puntos de muestreo durante el período de estudio. De este modo se obtuvo una descripción detallada del origen de la contaminación transportada por vía atmosférica en cada zona.

Previamente al análisis de PBDEs en las muestras de nieve o de deposición atmosférica fue necesario desarrollar y optimizar una metodología analítica e instrumental con límites de detección lo suficientemente bajos como para permitir su determinación en todas las muestras recogidas. Como resultado de estos estudios se optimizó un método de extracción en fase sólida (SPE) rápido, simple y cuantitativo para el análisis de congéneres de PBDEs en muestras acuosas. Por otro lado se desarrolló un método instrumental por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en el modo de ionización química negativa que permitió la determinación de congéneres de PBDEs de 3 a 10 átomos de bromo a nivel de femtogramos en una única inyección. Este método es el adecuado para analizar grandes cantidades de muestras como las que se consideran en la presente memoria de tesis.

Los resultados obtenidos a partir del análisis de COPs en la columna total de nieve acumulada durante todo un invierno en las Montañas Tatra mostraron la presencia de todos los compuestos estudiados en todas las muestras y altitudes, poniendo de manifiesto la distribución global de los mismos. Los PAHs fueron los compuestos más abundantes, con concentraciones de ngL^{-1} , un orden de magnitud superior al resto de

COPs analizados. Entre los resultados obtenidos destaca la identificación y cuantificación de los PBDEs, en particular el BDE 209, lo que pone de manifiesto su capacidad de transporte atmosférico hasta las zonas montañosas remotas a pesar de su baja volatilidad y carácter hidrofóbico.

El estudio de la distribución altitudinal de estos compuestos en nieve mostró una correlación positiva estadísticamente significativa entre las concentraciones de la mayoría de COPs estudiados y la altitud. En el caso concreto de los PBDEs menos bromados, éste constituye el primer estudio que describe una dependencia de sus concentraciones en nieve con la altitud, o lo que es lo mismo, en función inversamente proporcional a la temperatura. Ello es coherente con el efecto de acumulación preferencial en zonas frías del planeta observado para otras familias de COPs. Por el contrario, el BDE 209 y el endosulfan sulfato no mostraron una dependencia con la temperatura sino con la cantidad de partículas presentes en la nieve, lo cual indica que el transporte a larga distancia de estos compuestos está asociado a los aerosoles atmosféricos. La baja volatilidad de estos dos compuestos explica este modo de transporte preferente.

En el otro extremo de los COPs, los más volátiles como por ejemplo el α -HCH y HCB, mostraron unas concentraciones en nieve que no tenían una dependencia con la temperatura (o altitud). Esta diferencia se ha asociado a los cambios en el área superficial específica de la nieve, que rige el intercambio aire-nieve, y que provoca la revolatilización de los compuestos previamente depositados. Este parámetro tiene una mayor influencia para los compuestos más volátiles.

Los resultados obtenidos en las muestras de deposición atmosférica mostraron una composición de PBDEs en las cuatro zonas de estudio que es coherente con la de las principales mezclas comerciales utilizadas en Europa, pentaBDE y decaBDE. El BDE 209 fue el congénere más abundante en dichas cuatro zonas seguido por BDE 47, BDE 99, BDE 100 y BDE 183. Además, se han observado procesos de degradación fotolítica que modifican la composición relativa de los congéneres con respecto a la encontrada en las mezclas comerciales. Estos procesos son más importantes en aquellas zonas situadas a

mayor altitud y durante los periodos más cálidos, lo que es coherente con el mayor grado de insolación en estas condiciones.

En Lochnagar y Skalnaté Pleso se observó una correlación positiva entre los flujos de deposición de PBDEs y la deposición de partículas. Por otro lado, el estudio de la influencia de las variables meteorológicas sobre los flujos de deposición indicó una correlación positiva con la temperatura y la precipitación en las Montañas Tatra, la zona más cercana a los focos de contaminación. Estos resultados muestran una contribución de las fuentes secundarias de PBDEs en esta región y confirman la deposición húmeda como el principal proceso de deposición de estos compuestos presentes en la atmósfera.

El estudio del origen de las masas de aire que afectaban estas zonas durante el periodo de muestreo indicó un aumento de los flujos de deposición de PBDEs en las zonas de muestreo más occidentales (Lago Redon y Lochnagar) que estaba asociado a las masas de aire provenientes del Atlántico Norte, más concretamente USA, Canadá y Groenlandia. En el caso del Lago Redon, se observaron flujos de deposición más altos y correlaciones mejores cuando las masas de aire que provenían de Norteamérica atravesando directamente el Atlántico Norte sin cruzar sobre el Reino Unido, indicando que este aumento de las concentraciones de PBDEs no estaba relacionado con las fuentes europeas regionales. Dentro de esta memoria de tesis se ha demostrado, por primera vez, que existe un transporte a larga distancia de PBDEs desde América del Norte hacia Europa. Este mecanismo de transporte es coherente con el mayor grado de uso de estos compuestos en USA y Canadá en relación con Europa y con la dirección predominante de los vientos contra-alisios.

ACRÓNIMOS

ARL	Laboratorio de Recursos del Aire
ATSDR	Agencia para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades
B[a]A	Benz[a]antraceno
B[a]Pyr	Benzo[a]pireno
B[e]Pyr	Benzo[e]pireno
BDE	Bromodifenil éter
BZ	Ballchsmier y Zell
Chr+Tri	Criseno + trifenileno
CLRTAP	Convención para la Contaminación Transfronteriza del Aire a larga distancia
COPs	Compuestos Orgánicos Persistentes
DCM	Diclorometano
DDT	1,1,-tricloro-2,2-bis-(4-clorofenil)etano)
EBFRIP	Panel Europeo para la Industria de los Retardantes de Llama Bromados
ECD	Detector de captura de electrones
EI	Impacto electrónico
EPA	Agencia de Protección Medio Ambiental
Fla	Fluoranteno
GC	Cromatografía de gases
GDAS	Sistema de Asimilación de Datos Globales
GF/B	Filtro de fibra de vidrio
HCB	Hexaclorobenceno
HCH	Hexaclorociclohexano
HMW	Elevado peso molecular
HYSPLIT	Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory
IARC	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer

IPCC	Panel Intergubernamental para el Cambio Climático
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
K _{AS}	Coeficiente de partición aire-nieve
K _{AW}	Coeficiente de partición aire-agua
K _{OA}	Coeficiente de partición octanol-aire
K _{OW}	Coeficiente de partición octanol-agua
K _P	Coeficiente de partición gas-partícula
LD	Límite de detección
LMW	Bajo peso molecular
MDL	Límite de detección del método
MeOH	Metanol
MS	Espectrometría de masas
NECP	Centro Nacional para la Predicción Medioambiental
NICI	Ionización química de iones negativos
NOAA	Administración Nacional del Océano y la Atmósfera
OCs	Compuestos Organoclorados
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAHs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PBDEs	Polibromodifenil éteres
PCBs	Policlorobifenilos
Phe	Fenantreno
PTV	Inyector de vaporización a temperatura programada
Pyr	Pireno
SD	Desviación estándar
SIM	Monitoreo selectivo de iones
S/N	Relación Señal/Ruido
snm	Sobre el nivel del mar
SPE	Extracción en fase sólida

SPVAR	Varianza espacial
SSA	Área superficial de la nieve
SWE	Equivalentes de nieve en agua
TIC	Corriente iónica total
TSV	Varianza espacial total
UNECE	Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas
UNEP	Programa para el Medio Ambiente de las Naciones Unidas
UTC	Tiempo universal coordinado

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1- Introducción

1.1- Introducción

Desde los inicios de su existencia en la Tierra, el hombre ha interactuado con el medio ambiente en mayor o menor medida. Las actividades del hombre primitivo se integraban totalmente en el medio natural, por lo que su impacto ambiental era mínimo; sin embargo, a partir del desarrollo de la agricultura, los efectos de las actividades humanas sobre el medio ambiente empiezan a ser significativos. La tala de árboles y la quema de madera con fines agrícolas o relacionada con las tareas cotidianas representaron una modificación significativa del entorno y un aumento de las emisiones de contaminantes a la atmósfera. A pesar de ello, los efectos de estas emisiones o incluso de las primeras actividades industriales desarrolladas en la edad media, se limitaban a áreas pequeñas y representaban un problema a escala local.

Sin embargo, la Revolución Industrial supone un punto de inflexión en el impacto de las actividades humanas sobre el medio ambiente. El aumento de la actividad industrial, junto con el crecimiento exponencial de la población a nivel mundial, provocó un consumo energético y de recursos muy elevado y una modificación importante del territorio, además de un aumento exponencial de las emisiones de sustancias al medio ambiente. De acuerdo con la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), la producción global de productos sintéticos y materiales excede los 300 millones de toneladas anuales. Es más, se estima que en la actualidad unos 100.000 compuestos sintéticos, sobre todo orgánicos, se utilizan diariamente y este número aumenta continuamente. Una parte importante de estos compuestos acaban siendo emitidos al medio ambiente, de tal manera que se ha ido extendiendo una contaminación difusa que ha llegado a todos los puntos del planeta generando, no solo alteraciones a nivel local (ceranos a los lugares de producción), sino también problemas ambientales a escala global. En este concepto de globalización de los problemas ambientales se incluyen efectos como el cambio climático, la destrucción de la capa de ozono, la pérdida de biodiversidad, la alteración de la calidad del aire, agua o suelo, entre otros. Podríamos decir que por primera vez en la historia del planeta, las actividades humanas determinan el ecosistema.

Capítulo 1- Introducción

Las sustancias que provocan estos problemas se definen como contaminantes a escala global y entre ellas se incluyen el dióxido de carbono, los gases con efecto invernadero, los radioisótopos, determinados metales pesados y los denominados contaminantes orgánicos persistentes (COPs, o POPs según nomenclatura inglesa, Persistent Organic Pollutants), compuestos en los que se centran los estudios realizados en esta tesis doctoral.

1.2- Compuestos orgánicos persistentes

El interés sobre los posibles efectos de los denominados contaminantes orgánicos persistentes (COPs) sobre la salud humana y los ecosistemas ha ido en aumento en las últimas décadas, hasta tal punto que se han tomado medidas a nivel internacional con el fin de eliminar o reducir su producción y/o uso a nivel mundial. Todo ello ha dado lugar a un aumento de la investigación sobre los efectos y destino final de estos contaminantes en el medio ambiente, pero la historia de estas sustancias había comenzado varios años atrás.

Durante la segunda guerra mundial y en los años posteriores se produce el descubrimiento, síntesis y uso extensivo de insecticidas organoclorados y organofosforados. Si bien los científicos de la época consideraban estos compuestos como muy estables y útiles para el control de las plagas, ya observaron las primeras evidencias de sus posibles efectos a largo plazo sobre el medio ambiente. Pero fue después de la publicación de Rachel Carson "Silent Spring" (1962) y el libro de Robert Rudd titulado "Pesticides and the living landscape" (1964) cuando se demostró la presencia de residuos de estos compuestos en suelos y pájaros muertos en las cercanías de plantaciones fumigadas con ellos. A partir de ese momento, aparecieron numerosas publicaciones en las que se ponía de manifiesto el problema de estos residuos y se abría el debate sobre el destino de los mismos en el medio ambiente. Estas primeras actividades relacionadas con lo que hoy denominamos COPs son resumidas por Clive Edwards en su monografía "Persistent Pesticides in the Environment" escrita en 1973 (Ballschmitter et al., 2002). En el año 1998 los miembros de la UNECE firman un primer protocolo sobre estos compuestos,

que culmina con el Convenio de Estocolmo en 2001. Este constituye un tratado internacional destinado a restringir y, en definitiva, eliminar la producción, utilización, emisión y almacenamiento de doce familias de compuestos organoclorados persistentes particularmente tóxicos. Estas incluyen las dioxinas y furanos, policlorobifenilos (PCBs), hexaclorobenceno (HCB), diclorodifenil-tricloroetano (DDT), clordano, toxafeno, dieldrin, aldrin, endrin, heptaclor y mirex. La lista inicial de COPs se ha ido ampliando con nuevas sustancias con propiedades similares entre las que destacan diferentes tipos de retardantes de llama como los polibromodifenil éteres (PBDEs), compuestos perfluorados, o nuevos pesticidas organoclorados como el grupo de los hexaclorociclohexanos (HCHs), entre otros.

Los COPs son compuestos químicos resistentes a la degradación, bioacumulables en organismos y biomagnificables a través de la cadena trófica, con propiedades tóxicas que pueden causar efectos de salud adversos en humanos, fauna o al medio ambiente (UNEP, 2005). Los cuatro criterios definidos por las Naciones Unidas para identificar un compuesto orgánico persistente son:

- Persistencia: poseen la capacidad de resistir la degradación química, física o biológica, permaneciendo en el medio ambiente, aire, suelo, agua y sedimento;
- Bioacumulación: se acumulan en organismos vivos a concentraciones superiores que las del ambiente cercano;
- Toxicidad: son capaces de causar efectos adversos en humanos o en el medio ambiente;
- Potencial transporte a larga distancia: debido a su carácter de semivolátil, las sustancias pueden ser transportadas a regiones donde nunca han sido usadas o producidas.

En función del origen podemos distinguir aquellos que son producidos intencionadamente, con una amplia variedad de aplicaciones comerciales debido a sus excelentes propiedades tecnológicas y poder plaguicida tales como los PCBs, PBDEs, HCHs y DDT. Otros contaminantes, como las policloro-dibenzo-p-dioxinas o dibenzofuranos, son subproductos generados durante la producción de compuestos químicos organoclorados,

Capítulo 1- Introducción

quemado de basura, blanqueado de la pulpa de papel y algunos procesos metalúrgicos. Existe un tercer grupo de compuestos constituido básicamente por los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) que provienen de la combustión incompleta de la materia orgánica, aunque también se encuentran como componentes del petróleo y derivados.

Desde el punto de vista toxicológico, la exposición a estos compuestos se ha relacionado con diferentes tipos de toxicidad en organismos, desde interferencias a nivel del sistema endocrino hasta la eliminación de poblaciones enteras. Los principales efectos en los seres humanos son la disrupción del sistema endocrino así como efectos mutagénicos y carcinogénicos. En la actualidad hay una evidencia clara de que los niveles detectados en mujeres de algunos países son suficientes como para causar efectos en los recién nacidos, debido a la transferencia de estos contaminantes a través de la placenta y durante el periodo de lactancia (Carrizo et al., 2006).

La presente tesis doctoral se ha centrado en el estudio de diversas familias de COPs, entre ellos contaminantes organoclorados prohibidos, otras sustancias recientemente incluidas en las listas del Convenio de Estocolmo y compuestos que por sus características de toxicidad, bioacumulación y persistencia podrían constituir un riesgo para los organismos y la salud humana a pesar de no estar incluidos en la lista de contaminantes orgánicos persistentes. A continuación se describen las características más importantes de los compuestos analizados.

1.2.1- Compuestos organoclorados

1.2.1.1 - Policlorobifenilos

Los policlorobifenilos (PCBs) constituyen una familia de 209 congéneres con fórmula empírica $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ donde n varía entre 1 y 10 (Figura 1.1). Estos congéneres difieren significativamente tanto en sus propiedades físicas como ecotoxicológicas en función del grado de cloración y de la posición de los átomos de cloro en la molécula. La IUPAC los clasificó según el sistema de numeración propuesto por Ballschmiter y Zell (1980), desde tres isómeros monoclorados hasta el isómero decaclorobifenilo (PCB 209), totalmente clorado. En la tabla 1.1 se presenta la nomenclatura y la posición de los

átomos de cloro de los congéneres estudiados. Los PCBs fueron sintetizados por primera vez en 1881 por Schmidt y Schultz con fines industriales y a finales de la década de 1920 se comenzaron a comercializar como mezclas complejas de estos congéneres, de diferentes fabricantes como Aroclor®, Clophen®, Pyralene®, etc. Estas mezclas se usaban en una gran variedad de aplicaciones como fluidos dieléctricos en transformadores, fluidos de transferencia de calor, fluidos hidráulicos, aceites lubricantes y como aditivos en pinturas. Las numerosas aplicaciones industriales de los PCBs están relacionadas con su carácter químico inerte, su resistencia al calor y fuego, su baja presión de vapor y alta constante dieléctrica. Se estima que se produjeron alrededor de 1.324 millones de toneladas de estas sustancias entre 1930 y 1993 (Breivik et al., 2002).

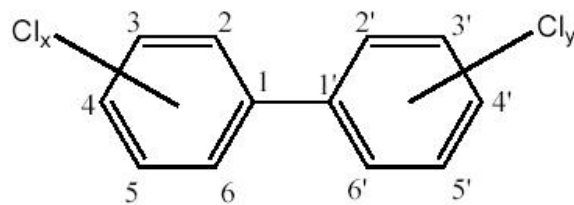


FIGURA 1.1: Estructura básica de los PCBs ($x+y=1-10$)

TABLA 1.1- Nomenclatura y posición de los átomos de cloro en los congéneres de PCBs estudiados

Nomenclatura de BZ (1980)	Posición de los cloros en de la molécula
28	2,4,4'
52	2,2',5,5'
101	2,2',4,5,5'
118	2,3',4,4',5
138	2,2',3,4,4',5
153	2,2',4,4',5,5'
180	2,2',3,4,4',5,5'

Los PCBs pertenecen a la lista inicial de los doce compuestos prohibidos por el Convenio de Estocolmo (<http://www.pops.int>). A finales de los años 1960 se comenzaron a detectar concentraciones significativas de PCBs en muestras ambientales (Jensen et al., 1969) por lo que fueron prohibidos a finales de los setenta en varios países industrializados como los Estados Unidos, Japón y Reino Unido. Sin embargo, su

Capítulo 1- Introducción

fabricación continuó hasta los años 80 en algunos países europeos, como Alemania, España o Francia (Breivik et al., 2002).

Las propiedades fisicoquímicas de los 209 congéneres posibles de PCBs varían según el grado de cloración y posición de los cloros en el anillo bifenilo. Así por ejemplo, los compuestos más clorados son también los más persistentes por lo que son los más abundantes en el medio ambiente. La vida media de un monoclorobifenil sometido a fotodegradación es de unos diez días, mientras que en el caso de un heptaclorobifenil se sitúa alrededor de un año y medio.

Por lo general, la solubilidad en agua y la presión de vapor disminuyen al aumentar el grado de cloración de la molécula (Tabla 1.3). También la K_{ow} (o liposolubilidad) aumenta con el número de cloros y, por lo tanto la capacidad de bioconcentración-biomagnificación de los congéneres. Estas propiedades de baja solubilidad en agua, semivolatilidad y alta estabilidad favorecen su transporte a larga distancia por la atmósfera, detectándose en diferentes regiones del planeta como zonas polares o regiones remotas de alta montaña.

Una vez en el ambiente, los PCBs pueden permanecer circulando con facilidad entre el aire, el agua y el suelo durante años. Como el resto de propiedades fisicoquímicas, la toxicidad de los PCBs también depende del número, pero sobre todo, de la posición de los átomos de cloro en la molécula. Aquellos congéneres denominados coplanares, sin cloros en la posición orto (2,2', 6,6') que entorpezcan la libre rotación de los anillos de benceno, presentan unas propiedades tóxicas similares a las de las dioxinas y furanos, entre las que destacan los efectos carcinogénicos (por ejemplo, PCBs IUPAC 77, 126, 169) (Erickson et al., 1989). Estudios de toxicidad de PCBs han mostrado sus efectos a nivel del sistema reproductor, inhibición del crecimiento, desordenes inmunológicos, lesiones dérmicas y carcinogénesis (Safe, 1994). La IARC (International Agency for Research on Cancer) clasifica los PCBs dentro del grupo 2A, probables carcinógenos para los humanos.

A pesar de estar prohibidos hace más de 40 años, hoy en día se continúan liberando PCBs al medio ambiente debido en parte a su presencia en productos antiguos

todavía en uso o que no han sido sometidos a un tratamiento de residuos adecuado, aunque la mayoría de los PCBs presentes en diversos compartimentos ambientales son fundamentalmente residuos acumulados del pasado debido a su elevada persistencia y movilidad ambiental (Tørseth et al., 2012).

1.2.1.2 – Hexaclorociclohexanos

Los hexaclorociclohexanos (HCHs) constituyen una familia de estereoisómeros del 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano con fórmula empírica $C_6H_6Cl_6$, ampliamente utilizados en la agricultura por sus propiedades insecticidas. El HCH fue sintetizado por primera vez en 1825 por Michael Faraday pero no fue patentado hasta el año 1940 cuando se descubrieron sus propiedades insecticidas. Los 8 estereoisómeros de HCHs se diferencian en la posición axial o ecuatorial de la sustitución del cloro en el anillo de hexano. En un principio se comercializaba como mezcla técnica, que contenía los diferentes isómeros de HCH: α , β , γ , δ y ϵ , en distintas proporciones, siendo los más abundantes los isómeros α y γ , 60-70 % y 10-15%, respectivamente (Figura 1.2). Una vez prohibida la mezcla técnica, fue reemplazada por lindano, constituido fundamentalmente por el isómero- γ ($\geq 99\%$), que es el único que posee las propiedades insecticidas. La relación de α -HCH/ γ -HCH es utilizada a menudo para diferenciar entre los aportes de una mezcla técnica de HCH y los de lindano (Jantunen et al., 2008).

Hasta los años 1980s la mezcla técnica de HCH fue utilizada a nivel mundial para fines sanitarios y en la agricultura. Entre 1948 y 1997, se usaron unas 10 millones de toneladas de la formulación técnica de HCH, principalmente en China, India, Francia, Japón, Estados Unidos, Alemania, España y México (Li y Macdonald, 2005). En Europa, se ha estimado que fueron usadas unas 382.000 toneladas de mezcla técnica de HCH y 81.000 toneladas de lindano entre 1970 y 1996 (Breivik et al., 1999).

La mezcla técnica de HCH fue reemplazada por el lindano en Canadá, USA y Europa durante los últimos años de la década de los 70 y los primeros años de los 80. El lindano se utilizó durante la década de los 90 en todo el mundo. Sin embargo, a partir de 1998 el uso de lindano en Europa comenzó a disminuir como consecuencia de la publicación de

Capítulo 1- Introducción

diversos estudios en los que se ponía de manifiesto su persistencia y toxicidad crónica, relacionándolo con efectos carcinogénicos y de disrupción endócrina. Los países europeos y Canadá fueron los principales emisores de lindano a nivel mundial. En la actualidad, el uso del lindano es prácticamente nulo en Canadá y la mayoría de los países europeos (en Francia fue prohibido en 1998, mientras que en Alemania en el 2004). El único país europeo en el que no existe una prohibición o restricción en el uso de lindano es Polonia, aunque se aplica una política de reducción progresiva (Becker et al., 2008; Li y Vijgen, 2006).

Los HCHs fueron incluidos en la lista de COPs del Convenio de Estocolmo en mayo de 2009, prohibiéndose su producción y uso aunque con una excepción específica para el uso farmacéutico del lindano en un tratamiento de segunda línea en humanos.

Los isómeros α -HCH y γ -HCH poseen una presión de vapor y solubilidad en agua relativamente altas (Tabla 1.3) comparadas con las de los otros COPs, lo cual hace que se encuentren fundamentalmente en la fase gaseosa de la atmósfera o disueltos en agua, con un pequeño porcentaje adsorbido a las partículas (Bidleman, 1988).

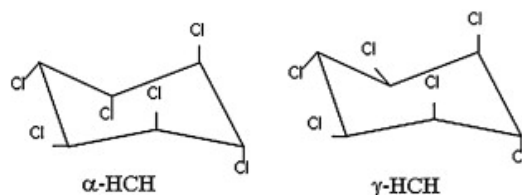


FIGURA 1.2: Isómeros más comunes en las mezclas técnicas de hexaclorociclohexanos.

1.2.1.3 – Hexaclorobenceno

El hexaclorobenceno (HCB) es un compuesto organoclorado formado por 6 átomos de cloro que sustituyen los hidrógenos del benceno (Figura 1.3). El HCB fue ampliamente utilizado como fungicida de semillas y en el tratamiento de madera, así como en la elaboración de fuegos artificiales, municiones y goma sintética. Se introduce en el mercado por primera vez en 1945, pero a partir de los años 1970 se prohíbe o restringe su

uso como plaguicida en la mayoría de los países de la Unión Europea, Estados Unidos, Rusia, Nueva Zelanda y Suecia. En la actualidad, el HCB es un subproducto industrial obtenido en la fabricación de cloro, disolventes orgánicos y pesticidas clorados con lo cual continúa emitiéndose al medio ambiente (Barber et al., 2005). Las emisiones globales de HCB durante la década de los 90 se estimaron en unas 23 toneladas por año de media, con un rango de 12-92 toneladas por año (Bailey, 2001).

El HCB es considerado altamente tóxico por la Organización Mundial de la Salud (OMS) categoría 1a y es uno de los compuestos incluidos en la lista inicial de los doce compuestos prohibidos o severamente restringidos por el Convenio de Estocolmo (www.pops.int). Tiene la capacidad de inhibir la fotosíntesis en algas, efectos depresores en la fertilidad y teratogénicos en animales experimentales. Además ha sido relacionado con el cáncer de tiroides y tejido conjuntivo (Grimalt et al., 1994). La IARC clasifica el HCB como un compuesto posiblemente cancerígeno para los humanos (grupo 2B).

Las degradaciones del HCB en aire, agua o sedimentos son muy lentas y no son considerados procesos de eliminación eficientes. Por ejemplo, el tiempo de vida media en suelos varía entre 3 y 30 años (Mackay y Webster, 2006). Esta persistencia, junto con su elevada solubilidad en solventes orgánicos y baja en agua (coeficiente de partición octanol-agua alto, $\log K_{OW}=3,03-6,42$), le proporcionan una capacidad alta de bioacumulación. Además posee una elevada volatilidad (Tabla 1.3), lo cual le permite seguir un proceso iterativo de deposición, revolatilización a la atmósfera y re-deposición, favoreciendo el transporte a larga distancia, de forma que ha sido detectado en zonas alejadas de cualquier actividad humana, como regiones de alta montaña al sur (Pirineos) y al norte de Europa (Noruega) (Carrera et al., 2002) o las zonas polares (Halsall, 2004).

La principal vía de entrada del HCB en humanos no expuestos directamente es la ingesta de alimentos contaminados, sobre todo aquellos con un alto contenido lipídico. Entre 1954 y 1959 en Turquía tuvo lugar un episodio de intoxicación importante en humanos por la ingesta de cereales tratados con este compuesto, ocasionando un incremento del 14 % de la mortalidad de la población y un 95% de mortalidad entre la

Capítulo 1- Introducción

descendencia de las madres afectadas, además de provocar lesiones cutáneas, porfiria, inmunodepresión y disrupción endocrina (IPCC, 1996).

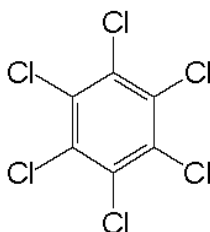


FIGURA 1.3: Estructura química del Hexaclorobenceno

1.2.1.4 – Endosulfanos

El endosulfan es un insecticida organoclorado de amplio espectro utilizado ampliamente a nivel mundial. Debido a los riesgos que implica para la salud humana y el medio ambiente, en mayo del 2011 fue incluido en la lista de compuestos químicos prohibidos por el Convenio de Estocolmo (con entrada en vigor a mediados del 2012), con algunas excepciones vigentes durante cinco años más (UNEP). Más de 80 países incluyendo la Unión Europea, Australia, Nueva Zelanda, Estados Unidos, Brasil y Canadá lo han prohibido o lo comenzaron a eliminar gradualmente cuando el Convenio acordó prohibirlo. En India y China aún se continúa utilizando.

El Endosulfan se comercializó en los años 1950 por Farbwerke Hoechst como un insecticida de amplio espectro utilizado en granos, té, fruta, verduras, tabaco, algodón y madera. Desde 1950 hasta el año 2000 se utilizaron a nivel mundial unas 308.000 toneladas de endosulfan en la agricultura (Li y Macdonald, 2005).

La mezcla técnica contiene dos isómeros principales (>95%), α -endosulfan (o endosulfan I) y β -endosulfan (endosulfan II) en relaciones que varían desde 2 hasta 2.3 dependiendo del producto técnico. Ambos productos se degradan en el medio dando lugar al endosulfan sulfato (Figura 1.4). El isómero α es menos estable que el β , por lo que la proporción entre ambos isómeros y el metabolito endosulfan sulfato da una idea aproximada del tiempo transcurrido desde la aplicación del plaguicida. Las presiones de

vapor de los dos isómeros son similares, mientras que la del metabolito es unas cuatro veces más pequeña (Weber et al., 2010).

Los endosulfanos pertenecen a la categoría II de la OMS (moderadamente peligroso), pero la EPA lo incluye en la categoría Ib (muy peligroso). Es considerado neurotóxico para insectos y mamíferos, incluidos humanos, disruptor enzimático y endocrino.

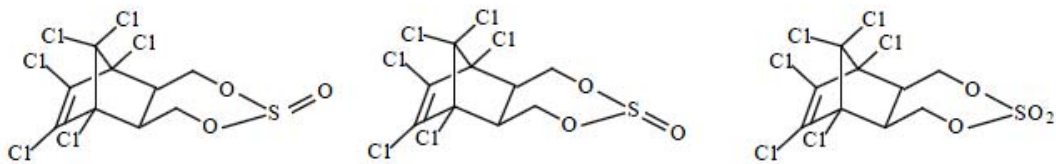


FIGURA 1.4: Estructura química del α -endosulfan, β -endosulfan y endosulfan sulfato

1.2.2 - Compuestos organobromados: Polibromodifenil éteres

Los polibromodifenil éteres (PBDEs) son un grupo de sustancias que se utilizan como retardantes de llama en diversos productos comerciales para reducir el riesgo de incendio, ya que interfieren en la combustión de materiales poliméricos (Rahman et al., 2001). Son aditivos que se mezclan directamente con materiales como espumas de poliuretano, plásticos utilizados en equipos eléctricos y electrónica, recubrimientos textiles de muebles, etc., durante su manufactura, por lo que no se encuentran químicamente unidos al material y pueden migrar fuera del producto y ser liberados al medio ambiente (de Wit et al., 2010).

Los PBDEs poseen entre uno y diez átomos de bromo unidos a una molécula de difenil éter (Figura 1.5). Se clasifican igual que los PCBs según la nomenclatura de Balchsmite y Zell (Tabla 1.2), pueden formar hasta 209 congéneres y también se distingue entre compuestos no coplanares y coplanares, según si presenta sustitución halogenada en las posiciones orto 2,2', 6,6' o no (Hardy et al., 2002).

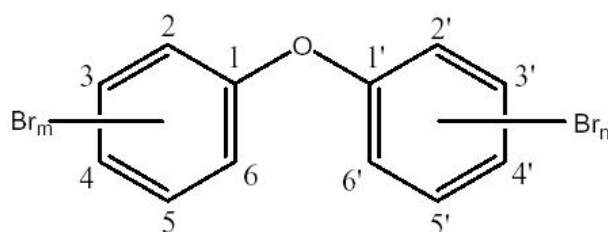


FIGURA 1.5.- Estructura química de los PBDEs ($n+m=1-10$)

TABLA 1.2- Nomenclatura y posición de los átomos de bromo en los congéneres de PBDEs estudiados

Nomenclatura de BZ (1980)	Posición de los bromos en la molécula
17	2,2',4
28	2,4,4'
71	2,3',4',6
47	2,2',4,4'
66	2,3',4,4'
100	2,2',4,4',6
99	2,2',4,4',5
85	2,2',3,4,4'
154	2,2',4,4',5,6
153	2,2',4,4',5,5'
138	2,2',3,4,4',5
183	2,2',3,4,4',5',6
190	2,3,3',4,4',5,6
209	decabromodifenil éter

Las propiedades fisicoquímicas de los PBDEs son similares a las de los PCBs debido a la similitud estructural que presentan (Tabla 1.3). Varios estudios realizados en las últimas décadas demostraron la persistencia, capacidad de transporte atmosférico a larga distancia, lipofilidad y tendencia de los compuestos menos bromados a bioacumularse en animales (Vives et al., 2004; Xia et al., 2008) y humanos (Carrizo et al., 2007; Hites, 2004). La principal preocupación por sus efectos sobre la salud proviene de estudios

recientes que atribuyen a estos compuestos efectos neurotóxicos en el desarrollo de ratones (Moser et al., 2007), disrupción hormonal (Legler, 2008) y algunas evidencias de carcinogenicidad (Yu et al., 2009). En el caso del BDE 209, los primeros estudios sugerían que su gran tamaño molecular impedía su bioacumulación y limitaba su capacidad de transporte, al estar asociado básicamente a la fase particulada de la atmósfera (Wania et al., 2003; Gouin et al., 2006). No obstante, estudios recientes han puesto de manifiesto la presencia generalizada de este compuesto en el ambiente, incluso en áreas alejadas de las zonas de emisión o producción (Breivik et al., 2006; Hermanson et al., 2010).

El uso comercial de los PBDEs comenzó en los años 1970, con una demanda global en 1999 de aproximadamente 70.000 toneladas (Alaee et al., 2003). Rusia, Alemania y Reino Unido fueron los principales emisores de PBDEs en Europa, con una emisión global estimada de 9,87 toneladas en el año 2000 (Vestreng et al., 2006). Existen tres tipos de mezclas técnicas de retardantes de llama utilizadas como aditivos, PentaBDE, OctaBDE y DecaBDE. PentaBDE consiste en una mezcla de diez isómeros, entre los que predominan el BDE 47 y el BDE 99 con un porcentaje mayor al 70%. OctaBDE contiene principalmente BDE 183 y DecaBDE consiste fundamentalmente en el compuesto totalmente bromado, BDE 209 (La Guardia et al., 2006, Sjödin et al., 1998). Las mezclas PentaBDE y OctaBDE fueron prohibidas por la Unión Europea en el 2004 mientras que el uso y producción del DecaBDE en Europa ha sido restringido desde el año 2009 (EBFRIP, 2009). En el año 2004, el principal fabricante de EEUU cesó voluntariamente la producción de las mezclas técnicas Penta- y OctaBDE, las cuales fueron finalmente prohibidas en varios estados en el 2006 debido a los problemas relacionados con la salud, así como por su presencia en gran cantidad de muestras ambientales y humanas. Por otro lado, está prevista una eliminación voluntaria en la producción del DecaBDE en Estados Unidos a lo largo del año 2013 (EPA, 2013). En la lista de los doce nuevos COPs del Convenio de Estocolmo se han incluido varios congéneres de PBDEs o mezclas de estos como el tetraBDE (definido como BDE 47), pentaBDE (definido como BDE 99), hexaBDE (definido como BDE 153 y BDE 154) y heptaBDE (definido como BDE 175 y BDE 185) (www.pops.int).

Capítulo 1- Introducción

En la Tabla 1.3 se resumen las principales propiedades fisicoquímicas (a 25°C) para los compuestos organohalogenados estudiados.

TABLA 1.3- Relación de algunas propiedades fisicoquímicas a 25°C de los principales compuestos estudiados.

Compuesto	Peso Molecular	P _L (Pa)	S _w (mol/m ³)	H (Pa·m ³ /mol)	log K _{OW}	log K _{OA}
α-HCH ^a	291	0,25	0,33	0,735	-2,06	7,46
γ-HCH ^a	291	0,076	0,25	0,306	-2,17	7,74
HCB ^a	285	0,094	0,0014	65	5,64	7,21
α-endosulfan ^b	407	0,0044	0,0063	0,70	4,94	8,79
β-endosulfan ^b	407	0,0040	0,089	0,045	4,78	9,35
endosulfan sulfato ^c	423	2,30x10 ⁻⁵	0,22*	0,041	--	--
PCB 28 ^d	258	3,15x10 ⁻²	1,00	--	5,71	8,06
PCB 52 ^d	292	1,37x10 ⁻²	0,37	47,59 ^e	5,82	8,14
PCB 101 ^d	326	3,57x10 ⁻³	0,13	35,48 ^e	6,35	9,00
PCB 118 ^d	326	1,19x10 ⁻³	0,071	--	6,69	9,66
PCB 138 ^d	361	5,14x10 ⁻⁴	0,034	10,84 ^e	6,69	9,71
PCB 153 ^d	361	4,62x10 ⁻⁴	0,020	18,24 ^e	6,75	9,62
PCB 180 ^d	361	1,32x10 ⁻⁴	6,0x10 ⁻³	--	7,19	10,23
BDE 47 ^f	340	1,86x10 ⁻⁴	15 [^]	1,5	6,55	10,53
BDE 99 ^f	419	1,76x10 ⁻⁵	9 [^]	0,23	7,13	11,31
BDE 100 ^f	419	2,86x10 ⁻⁵	40 [^]	0,069	6,86	11,13
BDE 153 ^f	498	2,09x10 ⁻⁶	1 [^]	0,067	7,62	11,82
BDE 154 ^f	498	3,80x10 ⁻⁶	1 [^]	0,24	7,39	11,92
BDE 183 ^f	576	4,68x10 ⁻⁷	2 [^]	0,0074	--	11,96
BDE 209 ^g	959	2,95x10 ⁻⁹	<0,1 ^{^f}	--	8,70	15,27

P_L Presión de vapor de líquido subenfriado; S_w Solubilidad en agua; H contante de Henry; K_{OW}: coeficiente de partición octanol-agua; K_{OA}: coeficiente de partición octanol-aire; * en µg/L; ^ en g/m³

^aXiao et al., 2002; ^b Shen y Wania, 2005; ^c UNEP, 2009; ^d Beyer et al., 2002; ^e Finizio et al., 1997; ^f Tittlemier et al., 2002; ^g Daly y Wania, 2004.

1.2.3 -Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) constituyen un grupo de compuestos químicos que se encuentran en el medio ambiente de forma natural, a diferencia del resto de contaminantes estudiados de origen sintético. Son emitidos al medio ambiente como resultado de la combustión incompleta de la quema de combustibles fósiles o cualquier tipo de materia orgánica, como madera, en actividades urbanas, rurales o industriales (Wild et al., 1995; Pacyna et al., 2003), aunque también son componentes importantes del petróleo y algunos de ellos se pueden originar como productos de diagénesis de la materia orgánica sedimentaria. Existen más de 100 compuestos diferentes de PAHs, todos ellos formados por al menos dos anillos de bencenos fusionados de manera que contienen exclusivamente átomos de carbono e hidrógeno (Figura 1.6). Los PAHs por lo general aparecen como una mezcla compleja de compuestos con diferente número de anillos de benceno.

Las características fisicoquímicas de los PAHs varían en función del peso molecular. En general, tanto la volatilidad como la solubilidad en agua disminuyen al aumentar el peso molecular (Tabla 1.4). Son compuestos lipofílicos, persistentes y en algunos casos bioacumulables. Los PAHs se pueden dividir en dos grupos basados en sus características físicas, químicas y biológicas, los PAHs de bajo peso molecular (LMW, low molecular weight), compuestos de dos a tres anillos, y los PAHs de alto peso molecular (HMW, high molecular weight), con cuatro a siete anillos. Varios HMW-PAHs son considerados carcinógenos como por ejemplo, el benzo[*a*]pireno, benzo[*b*]fluoranteno, o benzo[*j*]fluoranteno (ATSDR, 1995).

Los PAHs difieren entre ellos en su comportamiento, distribución en el medio ambiente y sus efectos en sistemas biológicos. El transporte de los PAHs en el medio depende de propiedades como su solubilidad en agua, la constante de Henry o la facilidad para vaporizarse, propiedades que varían en función de su peso molecular. Una vez que están en la atmósfera pueden “viajar” grandes distancias, antes de pasar de nuevo a la superficie terrestre por medio de la deposición seca o húmeda, tanto de aquellos asociados a las partículas como los que se encuentran en la fase gas.

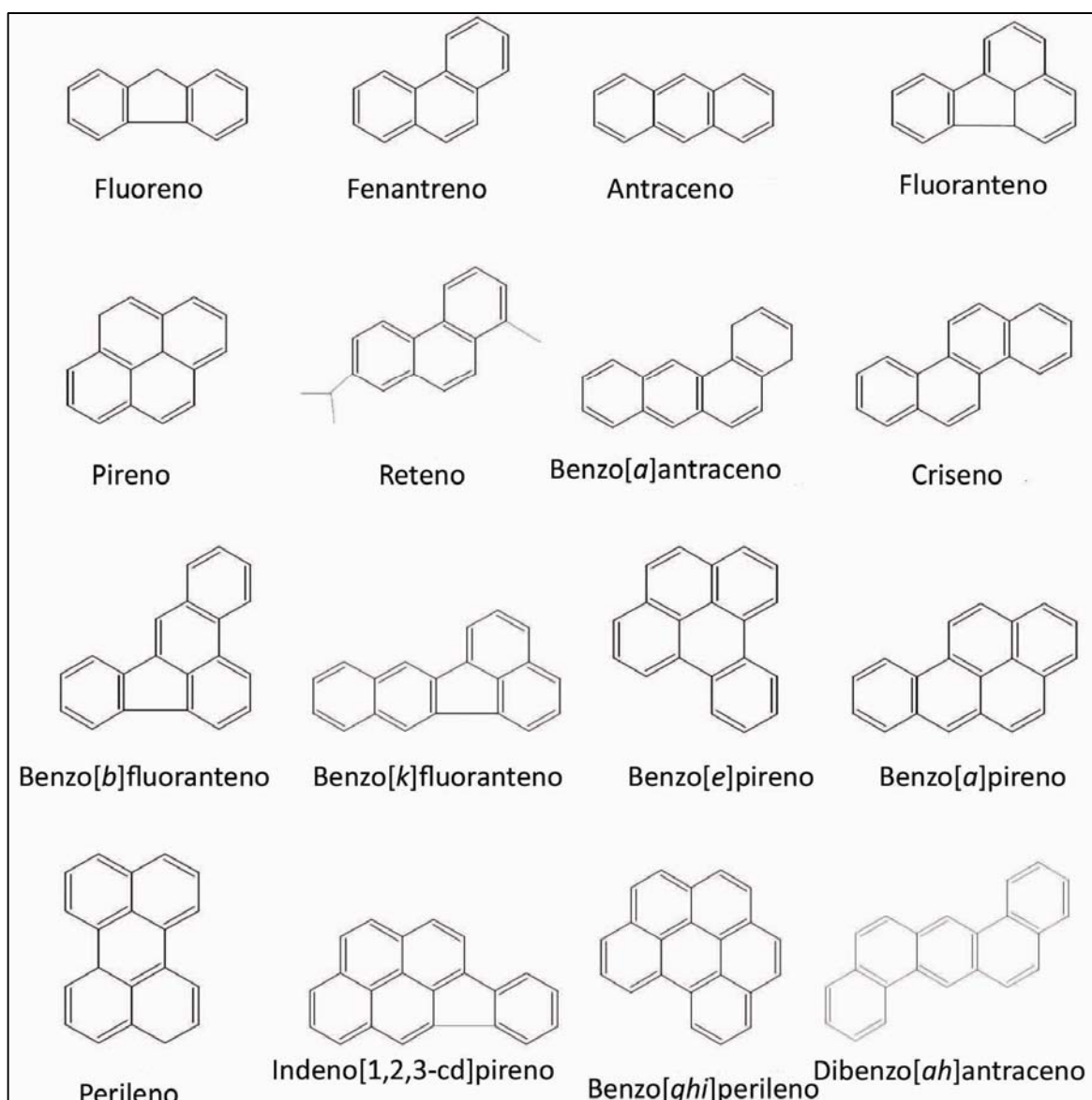


FIGURA 1.6.-Estructura molecular de algunos PAHs estudiados

En Europa, la emisión de PAHs en el 2004 se estimó en unas $5,1 \times 10^4$ toneladas por año calculadas para 16 PAHs. Las fuentes de emisión de los PAHs en los diferentes países dependen de su desarrollo, densidad de población y de la vegetación del país. Así por ejemplo, las principales fuentes de emisión en Europa en el año 2000 fueron los procesos de combustión residencial y doméstica, representando un 88% de las emisiones totales, seguida por la combustión industrial (van der Gon et al., 2007). En China, la principal fuente de emisión de PAHs (66,4%) en el año 2004 fue la combustión de biomasa

(biofuel), seguida por la producción de coque y la combustión doméstica de carbón. En cambio en Brasil los incendios forestales son la principal fuente de PAHs (66%) (Zhang et al., 2009).

Informes recientes han mostrado que estos compuestos son ubicuos en el medio ambiente como consecuencia de las numerosas fuentes de emisión y su distribución global, fundamentalmente mediante transporte por vía atmosférica. Además, la CLRTAP (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution) agregó los PAHs en la lista de los compuestos orgánicos persistentes regulados bajo el protocolo de COPs (UNECE, 2011).

TABLA 1.4- Relación de algunas propiedades fisicoquímicas a 25°C de los principales hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) estudiados.

Compuesto	Peso Molecular	P_L^a (Pa)	S_w^a (mol/m ³)	log K_{ow}^a	H^b (Pa·m ³ /mol)
Fluoreno	166	$6,32 \times 10^{-1}$	80,8	4,29	7,87
Fenantreno	178	$9,57 \times 10^{-2}$	27,7	4,65	3,24
Antraceno	178	$4,00 \times 10^{-2}$	16,4	4,63	3,96
Fluoranteno	202	$5,63 \times 10^{-3}$	4,72	5,15	1,04
Pireno	202	$1,18 \times 10^{-2}$	9,69	5,16	0,92
Benz[<i>a</i>]antraceno	228	$5,66 \times 10^{-4}$	0,59	5,91	0,58
Criseno	228	$1,13 \times 10^{-4}$	1,18	5,44	0,065
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno ^c	252	$6,67 \times 10^{-5}$	0,0015*	6,57	1,24
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno ^c	252	$1,28 \times 10^{-8}$	0,0008*	6,84	0,016
Benzo[<i>a</i>]pireno	252	$6,28 \times 10^{-6}$	0,116*	5,94	0,046
Benzo[<i>e</i>]pireno ^c	252	$7,40 \times 10^{-7}$	0,0035*	6,44	0,020
Benzo[<i>ghi</i>]perileno ^c	276	$1,33 \times 10^{-8}$	0,00026*	7,23	0,015
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pireno	276	$1,33 \times 10^{-7}$	0,00019	7,66	0,029
Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno ^c	278	$1,30 \times 10^{-9}$	0,0016*	7,19	0,0074

P_L Presión de vapor de líquido subenfriado; S_w Solubilidad en agua; H Constante de Henry; K_{ow} Coeficiente de partición octanol-agua; *en g/m³

^a Beyer et al., 2002; ^b Finizio et al., 1997; ^c Mackay et al., 2006.

1.3- Distribución global de Contaminantes orgánicos persistentes

Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades fisicoquímicas específicas de los COPs han dado lugar a su distribución global en la Tierra, detectándose incluso en áreas muy alejadas de las fuentes de emisión o actividad humana (Jones y de Voogt, 1999). La primera evidencia de tal distribución la encontramos en 1976 cuando Risebrough et al. (1976) detectaron algunos de estos compuestos en huevos de pingüino y nieve de la Antártida. A partir de aquí numerosos estudios han indicado su presencia en todas las regiones del mundo, incluso aquellas consideradas remotas como los océanos, desiertos o las zonas polares (ver por ejemplo: Muir et al., 1996; Atlas y Giam, 1981; Blais et al., 1998; Tanabe et al., 1983). Pero esta distribución presentaba además una peculiaridad, la acumulación selectiva de determinados compuestos a latitudes altas. Así, estudios realizados por Iwata et al. (1993) de los niveles de estos compuestos en muestras de aire y agua superficial de prácticamente todos los océanos del mundo, mostraron que las mayores concentraciones de aquellos compuestos menos volátiles, como el DDT o los PCBs de mayor peso molecular, se detectaban en latitudes cercanas a los focos de emisión, mientras que aquellos más volátiles, como el HCB o HCHs, se acumulaban preferentemente en latitudes más altas, ya sea el Ártico o la Antártida, muy alejadas de las zonas de producción y/o uso. Estudios posteriores mostraron resultados similares (Calamari et al., 1991; Simonich y Hites, 1995), lo que aumentó el interés sobre el estudio de la distribución global de estos compuestos en la Tierra, los mecanismos que provocaban su acumulación de estos compuestos en latitudes altas y las consecuencias de esta acumulación en ecosistemas tan vulnerables como son el Ártico o la Antártica.

1.3.1- Dinámica ambiental y transporte atmosférico de COPs

El destino final de un contaminante en el medio ambiente viene determinado por sus propiedades fisicoquímicas y los procesos de intercambio de dicho compuesto entre las diferentes fases que constituyen el medio ambiente (agua, aire, superficies sólidas y organismos). Cada una de estas fases puede ser dividida a su vez en varias subfases, así por ejemplo en el aire nos encontramos con partículas atmosféricas, compuestos en fase

gas o lluvia. En la Figura 1.7 se muestran los principales procesos que puede sufrir un contaminante orgánico en el medio ambiente y que representan un intercambio permanente entre los distintos compartimentos como aguas continentales u oceánicas, nieve y hielo, suelos, vegetación, biota, etc. Una vez en estos compartimentos, los contaminantes podrían quedar atrapados en ellos, revolatilizarse, ser degradados o metabolizados, o sufrir distintos intercambios dependiendo de sus propiedades fisicoquímicas y las del medio en el que están. Así pues, el destino final de los contaminantes en la Tierra dependerá básicamente de las condiciones ambientales y las propiedades de los compuestos que determinarán su capacidad de transporte y su acumulación en un compartimento ambiental específico.

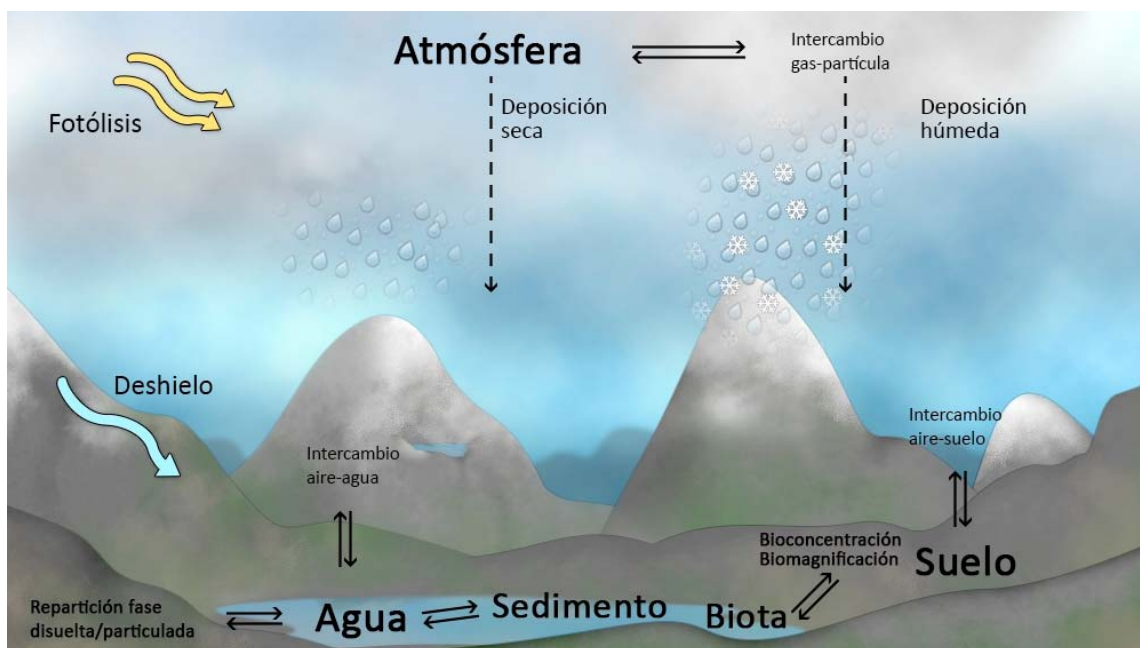


FIGURA 1.7- Procesos de distribución de los COPs en sistemas de alta montaña y coeficientes de partición: K_p –partícula/aire; K_{AW} – aire/agua; K_{OW} – octanol/agua; K_{AS} – aire/nieve. (Ilustración realizada por Ed Montells)

En la Figura 1.8 se indican los principales mecanismos de transporte de contaminantes en el medio ambiente. Las vías de transporte y las distancias recorridas por los distintos compuestos dependen de sus propiedades fisicoquímicas, reactividad de las sustancias consideradas así como de la localización de los focos de emisión. En el caso de

Capítulo 1- Introducción

compuestos hidrofóbicos y semivolátiles como los COPs, la atmósfera es el vector principal de su distribución a nivel global (Macdonald et al., 2003). En general y dependiendo de la temperatura ambiente, estos compuestos se encuentran en la fase gas del aire lo que les permite recorrer largas distancias, mientras que las sustancias con baja volatilidad poseen una capacidad de transporte más limitada al estar adsorbidas a las partículas atmosféricas que tienden a depositarse en zonas cercanas a los puntos de emisión.

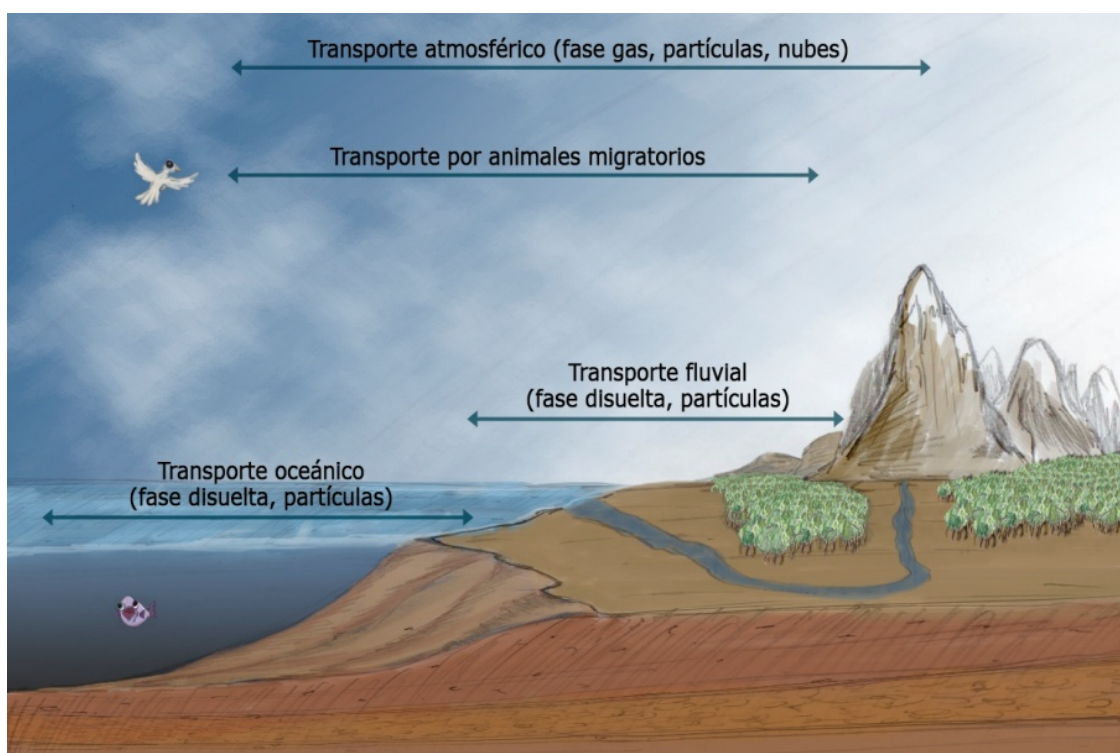


FIGURA 1.8- Mecanismos generales de transporte de contaminantes (Ilustración realizada por Ed Montells)

Como se ha mencionado, las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes determinan su capacidad de transporte y destino final en el medio ambiente. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estas propiedades dependen de muchos factores, entre los que destaca la temperatura ambiente. Este efecto de la temperatura sobre las propiedades fisicoquímicas de los compuestos, en particular la presión de vapor, es la

base de la teoría conocida como efecto de destilación global descrito por Golberg en 1975, también conocido como fraccionamiento global o latitudinal (Wania y Mackay, 1993) o condensación fría (Simonich y Hites, 1995), y explicaría la presencia de los COPs en las zonas polares del planeta.

Según esta teoría, en la Tierra tiene lugar una transferencia neta de contaminantes desde las zonas templadas y tropicales, en las que se encuentran los focos de emisión, hacia las zonas frías de latitudes elevadas sin que se observe un efecto de dilución. Esto es así porque en las zonas de latitudes bajas, las elevadas temperaturas favorecen la volatilización de los COPs y, por lo tanto, su paso a la atmósfera donde serían transportados según el movimiento general de las masas de aire hacia latitudes más altas y, por lo tanto, más frías. Esta disminución de la temperatura afectará la presión de vapor y la constante de Henry de los COPs, aumentando su tendencia a condensar y acumularse en superficies tales como partículas atmosféricas, suelos, vegetación y ecosistemas acuáticos. Dependiendo de su volatilidad, los COPs condensarán a diferentes temperaturas lo que se traducirá en un fraccionamiento de estos compuestos en la Tierra en función de la latitud, similar a la separación de los compuestos que tiene lugar en un cromatógrafo de gases (Fernández y Grimalt, 2003). Como consecuencia de los cambios estacionales de temperatura, algunos compuestos podrán sufrir sucesivos procesos de revolatilización/condensación (Figura 1.9), por lo que la transferencia hacia latitudes más frías tendrá lugar en diferentes etapas o “saltos”, por lo que también se conoce como “efecto saltamontes” (Grasshopping).

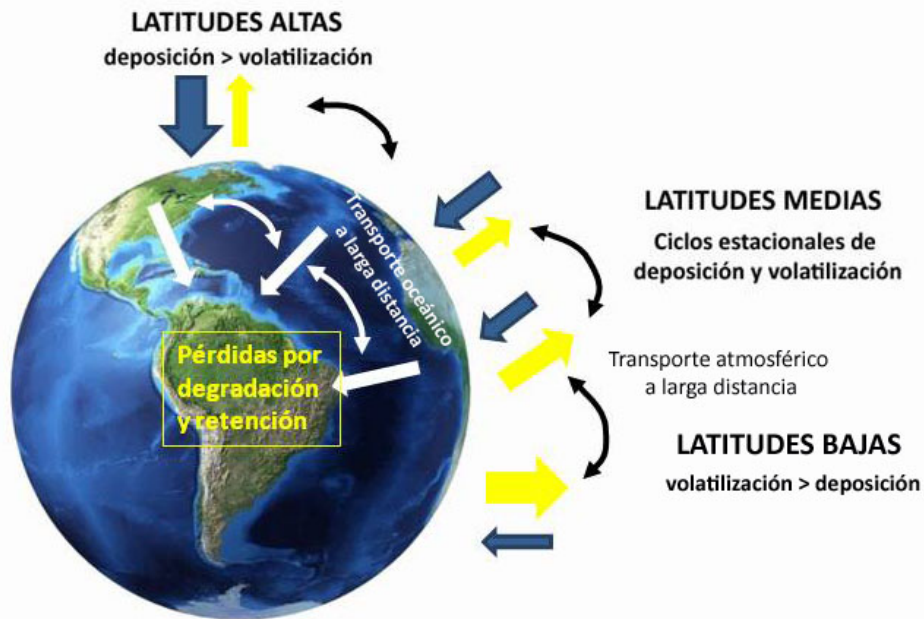


FIGURA 1.9- Procesos globales implicados en el transporte de los COPs. Efecto de la Destilación Global mediante el mecanismo de “grasshopping” (Adaptación de Wania y Mackay, 1996)

1.3.2- Distribución de COPs en zonas de alta montaña

Tal y como se ha mencionado anteriormente, en las últimas décadas se han publicado numerosos estudios describiendo patrones de distribución de COPs acordes con el modelo de destilación global. En su mayoría mostraban un enriquecimiento de los contaminantes más volátiles con la latitud, mientras que aquellos de volatilidad media/baja se acumulaban preferentemente a latitudes bajas cercanas a los puntos de emisión. Sin embargo, estos cambios de temperatura con la latitud también tienen lugar en latitudes templadas asociados a los cambios de altitud, por lo tanto y de forma análoga, podríamos hablar de la existencia de un enriquecimiento de determinados COPs en las zonas de alta montaña de latitudes bajas como consecuencia de los procesos de transporte, deposición y acumulación gobernados por la temperatura. Estas regiones son especialmente sensibles a los cambios ambientales y se han utilizado como indicadores de problemas medioambientales globales tales como acidificación, calentamiento global y transporte de contaminantes. A pesar de su ubicación remota,

diversos estudios de campo realizados en Europa (Grimalt et al., 2001), oeste de Canadá (Blais et al., 1998; Davidson et al., 2003), América del Sur (Grimalt et al., 2004; Estellano et al., 2008), y la meseta tibetana (Wang et al., 2010) entre otros lugares, han puesto de manifiesto que estos ecosistemas reciben cantidades significativas de COPs transportados a larga distancia a través de la atmósfera, con una distribución acorde con el modelo de destilación global, es decir, las mayores concentraciones se detectaban en los puntos de mayor altitud o, lo que es lo mismo, menor temperatura (Fernández et al., 2002 y 2003; Kallenborn et al., 2006; Fernández y Grimalt, 2003; Carrera et al., 2002; Grimalt et al., 2001).

Sin embargo, hay que tener en cuenta que las zonas de alta montaña presentan una serie de características que favorecen y potencian la acumulación de contaminantes en comparación con las regiones polares. En primer lugar, su ubicación, se trata de zonas remotas situadas a latitudes bajas donde se concentran la mayoría de las fuentes de contaminación de Europa, Asia o América, por lo tanto son áreas más cercanas a los focos de emisión que las zonas polares. Su mayor cercanía a las fuentes hace que estas regiones se encuentren bajo el posible impacto de una mayor variedad de contaminantes, incluso aquellos con un transporte atmosférico más limitado que les impediría alcanzar las zonas polares, bien por su menor persistencia en el medio o por su asociación con las partículas atmosféricas, como es el caso de los plaguicidas de uso actual o los compuestos de baja volatilidad. En segundo lugar, su meteorología característica que favorece el transporte y deposición de los contaminantes atmosféricos. Los movimientos de las masas de aire a nivel local están provocados por las diferencias de temperatura entre el valle y la cima de las montañas o entre montañas. La distribución de los contaminantes en los ecosistemas montañosos mediante este sistema de vientos depende del intercambio aire-superficie del COP a lo largo del gradiente altitudinal. Como se puede observar en la figura 1.10 los vientos diurnos provocan un gradiente de circulación de masas de aire desde las zonas más bajas de la montaña a las zonas altas. Las temperaturas más elevadas que se registran durante el día provocan la volatilización de los contaminantes lo que, sumado a las emisiones de las fuentes de contaminación que se encuentran activas durante el día,

Capítulo 1- Introducción

provoca un aumento de las concentraciones de estos compuestos en el aire. Estos contaminantes son arrastrados hacia las zonas de mayor altitud, donde se encuentran con temperaturas más bajas y mayor precipitación, lo que favorece su eliminación de la atmósfera y su acumulación en los ecosistemas terrestres. Por el contrario, durante la noche la circulación de las masas de aire es inversa, de la montaña hacia el valle, pero las temperaturas durante los periodos nocturnos son más bajas, por lo que los compuestos no tienden a volatilizarse quedando atrapados en las zonas montañosas.



FIGURA 1.10- Procesos que afectan la distribución de los COPs en zonas de alta montaña (adaptación de Daly y Wania, 2005)

1.3.3- Importancia de las zonas de alta montaña

Las zonas remotas de alta montaña situadas en latitudes templadas y tropicales están consideradas como las únicas áreas continentales que quedan en la naturaleza de características prístinas, con poca o ninguna influencia humana. Estos ecosistemas remotos son extremadamente útiles para el estudio de los niveles basales de

contaminación y de los cambios que tienen lugar a nivel global, ya que al encontrarse fuera de las áreas de actividad humana, todo cambio que experimenten estará relacionado con cambios a escala regional o global. Por otro lado, el hecho de ser ecosistemas relativamente simples los hace muy sensibles y vulnerables a fenómenos como la lluvia ácida, el cambio climático global o la entrada de contaminantes.

A pesar de su situación remota, el estudio de la acumulación de contaminantes en zonas de alta montaña es especialmente relevante, tanto desde el punto de vista del riesgo que supone para la población y los ecosistemas, como por su interés científico. Los riesgos para la salud humana no solo se limitan a la población local, sino que afectan a nivel general. No podemos olvidar que las zonas de alta montaña representan una fuente importante de recursos naturales para la población. Así por ejemplo, los sistemas acuáticos de estas regiones constituyen la principal fuente de agua para las zonas de los valles, por lo que la presencia de sustancias tóxicas en estos sistemas tendría un impacto directo sobre la calidad de este recurso a nivel de la población general. Por otro lado, la acumulación de estos compuestos puede tener un efecto directo sobre la flora y la fauna que habita estas zonas, en muchos casos, especies únicas y de gran valor ecológico que poseen unas características como acumulación elevada de lípidos, crecimiento lento y vida más larga que favorecen la bioacumulación de los contaminantes. Finalmente, desde el punto de vista científico hay que destacar que las zonas de montaña representan un gradiente acusado de muchas condiciones ambientales a pequeña escala, por ejemplo se observan cambios de temperatura importantes en distancias relativamente bajas si lo comparamos con los cambios de temperatura que tienen lugar en la Tierra en función de la latitud, por lo que el estudio de los procesos de transporte, distribución y acumulación de COPs en estas zonas puede ser representativo de los mecanismos que operan a nivel global en la Tierra (Daly y Wania, 2005).

1.4- Dinámica atmosférica de los Contaminantes orgánicos persistentes

Como se ha comentado en el apartado anterior, la principal vía de distribución global de los COPs en la Tierra es la atmósfera, por lo que en este apartado se describen

los principales procesos fisicoquímicos que pueden sufrir los COPs en el aire y que determinan su transporte hacia las zonas remotas.

1.4.1- Distribución gas-partícula

El carácter semivolátil de los COPs implica que, dependiendo de las condiciones atmosféricas, estos compuestos pueden encontrarse en fase gas, adsorbidos a las partículas o distribuidos entre ambas fases. Este intercambio entre la fase particulada y la gaseosa es importante ya que determinará la distancia a la que se transportarán estos compuestos. Los compuestos en fase gas son arrastrados por las masas de aire, mientras que aquellos adsorbidos a las partículas tienden a depositarse en las zonas más o menos cercanas a las fuentes de emisión, en función del tamaño de las partículas.

Existen varios factores que influyen sobre esta distribución entre los que destaca la temperatura ambiente, la concentración de partículas en suspensión y el contenido de materia orgánica de las partículas (Hoh et al., 2005; Strandberg et al., 2001).

1.4.2- Mecanismos de eliminación de contaminantes de la atmósfera

Los principales mecanismos de eliminación de los contaminantes atmosféricos son la fotodegradación, la deposición y el intercambio aire-superficie terrestre, ya sea agua, suelos o vegetación. Estos procesos determinan el tiempo de vida media de los COPs en el aire y, por lo tanto, su movilidad a nivel global.

1.4.2.1- Fotodegradación

Una de las posibles vías de eliminación de contaminantes atmosféricos es la degradación directa, provocada por la acción de la radiación solar, o indirecta por reacción con ozono, radicales hidroxilo u oxígeno monoatómico. En el caso de los COPs, la reacción con radicales OH es el proceso de degradación más importante.

Diferentes factores (estación del año, hora del día, latitud, altitud) influyen sobre la concentración de radicales OH y, por tanto, sobre la tasa de transformación de los contaminantes. Por lo general, cuanto mayor es la presencia de rayos solares más elevada

es la concentración de radicales OH, por lo que los niveles máximos se detectan durante el verano, a latitudes bajas, a gran altitud y durante el día. Existe además una relación proporcional con la temperatura, con un aumento de los procesos de degradación en ambientes más cálidos.

La información sobre influencia de la fotodegradación en el transporte y eliminación de COPs de la atmósfera es escasa. Estudios previos han descrito la degradación de PCBs en la atmósfera, aunque con resultados solo a nivel cualitativo (Mandalakis et al., 2003; Anderson et al., 1996). En ellos se observó que la reactividad de estos compuestos estaba relacionada con su grado de cloración, de tal manera que los PCBs con más átomos de cloro eran los que presentaba más resistencia a la fotodegradación, con tiempos de residencia en el aire del orden de meses. Otro estudio comparó los tiempos de residencia en la atmósfera de PAHs y pesticidas como el HCB y HCHs, determinando que variaban entre unos pocos meses para HCHs y PAHs y del orden de varios años en el caso del HCB (Brubaker y Hites, 1998).

Se han descrito diversos mecanismos de degradación de PBDEs en la atmósfera en función del grado de bromación de los congéneres (Bezares-Cruz et al., 2004; Raff y Hites, 2007). Para los compuestos con uno o dos átomos de bromo, la reacción con radicales OH es la más importante, mientras que la fotólisis es el mecanismo dominante para los compuestos que poseen entre tres y seis átomos de bromo como por ej. BDE 47, BDE 99 Y BDE 100, que son los más abundantes en la atmósfera.

Numerosas publicaciones han estudiado la degradación del decaBDE por acción de la radiación solar (Bezares-Cruz et al., 2004; Soderström et al., 2004; Hua et al., 2003). Bezares-Cruz et al. aplicaron luz solar sobre el decaBDE diluido en hexano, descomponiéndose en octaBDEs y heptaBDEs en cuestión de minutos, y en tetraBDEs en solo unas horas. Esta forma de degradación nos muestra una vía directa desde el decaBDE hasta el BDE 47 pasando por varios congéneres que se encuentran frecuentemente en el medio ambiente y en los seres vivos, por lo que la degradación de este compuesto se ha considerado como una fuente adicional de PBDEs menos bromados en el medio ambiente.

Capítulo 1- Introducción

Otra familia de compuestos especialmente sensibles a los procesos de degradación en la atmósfera son los PAHs, sin embargo se ha observado que las partículas atmosféricas pueden proteger estos compuestos de la acción de los radicales OH y de la fotólisis, aumentando significativamente sus tiempos de residencia en la atmósfera, especialmente cuando se encuentran asociados a aerosoles ricos en carbono orgánico, (Behymer y Hites, 1988).

1.4.2.2- Deposición seca

La deposición seca constituye un proceso de eliminación de los contaminantes adsorbidos al material particulado atmosférico por deposición de las partículas. Este tipo de deposición depende del tamaño de las partículas, la composición del aerosol y las condiciones meteorológicas. Las partículas con diámetro mayor a 25 μm se depositan cerca de las fuentes de emisión, principalmente por la acción de la gravedad, mientras que los COPs unidos a las partículas de diámetro entre 0,1 y 10 μm pueden desplazarse cientos de kilómetros antes de depositarse. La deposición de las partículas de tamaño menor a 0,1 μm depende de los procesos de difusión molecular, por lo que su comportamiento en la atmósfera se asemeja a la de los compuestos en fase gas (Cotham y Bidleman, 1991).

1.4.2.3- Deposición húmeda

La deposición húmeda incluye todos los procesos de deposición de contaminantes provocados por cualquier tipo de precipitación ya sea lluvia, nieve o incluso niebla. Estos procesos dan lugar a la eliminación de la atmósfera tanto de los contaminantes en fase gas como de aquellos unidos a las partículas, y depende fundamentalmente de la cantidad y tipo de precipitación.

Tal y como se describe en el siguiente apartado, la deposición de COPs está dominada principalmente por estos procesos de deposición húmeda, sobre todo en las zonas remotas de alta montaña (Carrera et al., 2002; Fernández et al., 2003).

La solubilidad en agua, la presión de vapor y la constante de la Ley de Henry (H) son propiedades fisicoquímicas importantes en los procesos de deposición húmeda

(Fernández et al., 2002; Carrera et al., 2002). Así por ejemplo, la H nos determina el intercambio de los compuestos entre la fase gas del aire y el agua. Compuestos con H baja muestran una mayor tendencia a pasar de la fase gas a las fases acuosas, por lo tanto, tendrán una mayor tendencia a disolverse en las gotas de lluvia y ser barridos por la deposición húmeda que los compuestos con valores de H elevados.

1.4.2.3.1- Importancia de la nieve en la deposición de COPs en zonas de alta montaña

En las regiones polares y de alta montaña, la nieve es la forma predominante de precipitación, con una eficiencia mayor para el arrastre de los contaminantes atmosféricos que la lluvia. Varios estudios han demostrado la importancia de la nieve en los procesos de deposición de los contaminantes atmosféricos, tanto en fase gaseosa como adsorbidos a las partículas atmosféricas (Kallenborn, 2006; Grannas et al., 2013). Pero su importancia no radica únicamente en su capacidad de arrastre de los contaminantes, la nieve además puede actuar como un almacén temporal de los contaminantes orgánicos e inorgánicos acumulados durante el invierno, que serán liberados al medio ambiente en los periodos de deshielo, lo cual representa un aporte importante de contaminantes a las fuentes de aguas continentales (Meyer y Wania, 2008). Por otra parte, una fracción de la nieve que cae a altitudes elevadas puede terminar incorporándose a los glaciares, por lo que estos podrían estar actuando como depósitos de contaminantes orgánicos emitidos en el pasado que serían liberados de nuevo a medio ambiente por la fusión de estos glaciares asociada al cambio climático (Blais et al., 2001; Kallenborn et al., 2012). Estudios recientes de muestras de hielo de zonas de altitudes elevadas muestran una elevada concentración de los COPs más volátiles, confirmando la hipótesis antes mencionada (Gregor et al., 1995; Villa et al., 2003; Daly y Wania, 2005; Domine et al., 2007).

La cantidad de contaminante que será arrastrado desde la atmósfera por la nieve hacia la superficie terrestre no solo dependerá de la concentración de la sustancia sino también de la cantidad de nieve que cae.

Una vez depositados por la acción de la nieve, los COPs pueden sufrir una serie de procesos (Figura 1.11) tales como: paso a la atmósfera por el barrido de partículas de la

nieve que se está depositando, adsorción y desorción en la superficie de la nieve, reacciones fotoquímicas, volatilización y difusión de los compuestos en la columna de nieve (Herbert et al., 2006). El comportamiento del contaminante en la columna de nieve dependerá de sus propiedades fisicoquímicas además de la ubicación geográfica donde se deposite (Stocker et al., 2007).

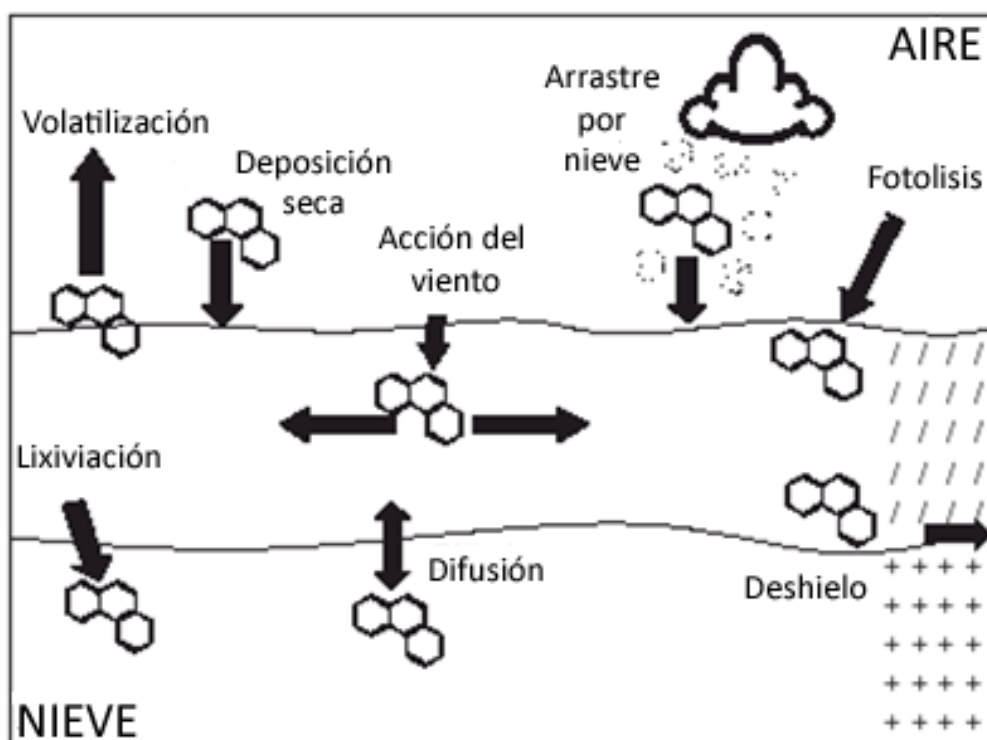


FIGURA 1.11 Procesos que afectan la distribución de los POPs en una columna de nieve (adaptado de Herbert et al., 2006).

La mayor o menor eficiencia de la nieve para la eliminación de los contaminantes atmosféricos con respecto a la lluvia depende de las características químicas del compuesto, las características de la nieve y de la temperatura ambiente. A 0°C, la lluvia es más efectiva que la nieve para eliminar las moléculas orgánicas gaseosas pequeñas debido a que la capacidad de la superficie de la nieve para adsorber tales compuestos es más pequeña que la de las gotas de agua líquida. No obstante, la nieve será más efectiva para arrastrar los compuestos orgánicos gaseosos de gran tamaño y poco solubles en agua (Lei y Wania, 2004).

Lei y Wania han desarrollado un modelo conceptual del equilibrio de fases de un compuesto orgánico en la atmósfera a temperaturas por debajo y por encima de 0°C (Figura 1.12). Las fases atmosféricas consideradas son la fase gaseosa, las partículas y la fase acuosa, ya sea líquida o sólida. Se han definido tres coeficientes para describir el equilibrio en la atmósfera, $K_{Lluvia/Aire}$ que expresa la relación entre las concentraciones en equilibrio en las gotas de agua de lluvia y la fase gaseosa atmosférica (a T mayor que 0°C), $K_{Nieve/Aire}$ es la ratio entre las concentraciones en equilibrio del agua de la nieve derretida y la fase gaseosa (a T menor que 0°C) y la constante $K_{Particula/Aire}$ que representa el equilibrio entre las concentraciones en las partículas y la fase gaseosa (a todas las temperaturas).

La distribución de un compuesto químico entre las distintas fases atmosféricas depende de estos coeficientes y se podría representar en un sistema de dos coordenadas definido por $K_{Lluvia/Aire}$ y $K_{Particula/Aire}$ a temperaturas por encima de 0°C, mientras que por debajo de 0°C vendría regido por $K_{Nieve/Aire}$ y $K_{Particula/Aire}$. Los 3 coeficientes dependen de la temperatura, por lo que un aumento o disminución de ésta provocará un cambio en la posición del compuesto orgánico en el sistema de coordenadas.

Para ser eliminado eficientemente por la nieve, los compuestos necesitan un coeficiente de adsorción a la superficie de la nieve $K_{Nieve/Aire} > 0,1$ o un coeficiente de partición partícula-aire $K_{Particula/Aire} > 10^{11}$ a temperaturas por debajo de 0°C, propiedades que presentan la mayoría de los compuestos orgánicos semivolátiles. Para comparar la eficiencia de barrido de la nieve y la lluvia a diferentes temperaturas, Lei y Wania, calcularon la relación de barrido para 23 compuestos químicos en el rango de temperaturas de -25°C a 25°C. Los resultados obtenidos fueron que la relación de barrido aumenta al disminuir la temperatura, debido a un incremento de la partición química desde la fase vapor a las gotas de agua y sobre todo a la superficie de la nieve. Este efecto de la temperatura es la principal razón por la que la eficiencia de arrastre de los compuestos por la nieve sea más alta que la de la lluvia, en especial por debajo de -10°C. Esta también es la razón por la cual los procesos de deposición húmeda son más importantes al disminuir la temperatura y, por lo tanto, representan los mecanismos de deposición de COPs predominantes en ambientes fríos.

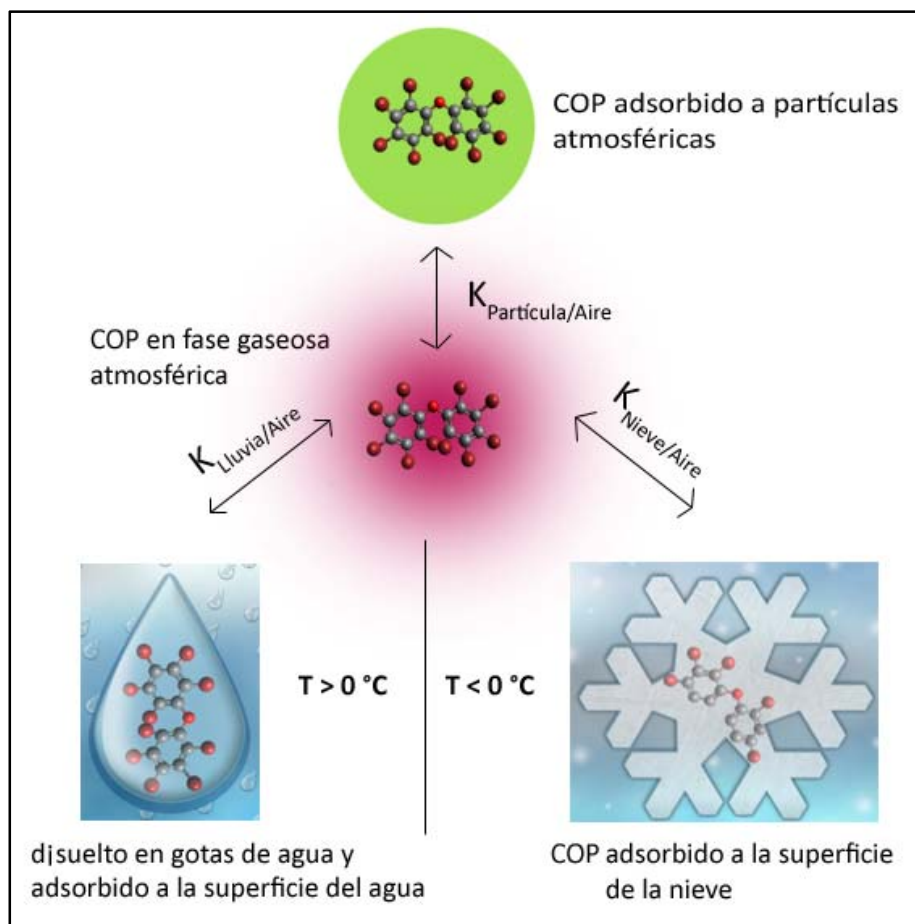


FIGURA 1.12- Modelo conceptual de la distribución del equilibrio de fases de un compuesto orgánico en una nube cálida y una nube fría (adaptado de Lei y Wania, 2004). $K_{Particula/Aire}$, $K_{Lluvia/Aire}$ Y $K_{Nieve/Aire}$ coeficientes de distribución entre partículas y aire, gotas de lluvia y aire, y copos de nieve y aire, respectivamente.

Capítulo 2

Objetivos

Capítulo 2- Objetivos

El presente trabajo de investigación se ha llevado a cabo en el marco del proyecto europeo EURO-LIMPACS centrado en la evaluación del impacto del cambio climático global sobre los ecosistemas acuáticos continentales. En este contexto general, el trabajo realizado en esta tesis forma parte del estudio sobre los efectos de dicho cambio en la dinámica actual y futura de los contaminantes orgánicos persistentes en zonas de alta montaña de Europa.

Objetivos de la tesis

El principal objetivo de esta tesis doctoral es contribuir al conocimiento de los mecanismos de distribución global de los contaminantes orgánicos persistentes a través del estudio de los procesos y factores ambientales más importantes involucrados en su transporte atmosférico y posterior deposición en las zonas de alta montaña de Europa.

En el contexto del objetivo general indicado, los objetivos específicos que se han planteado son los siguientes:

- (1) Desarrollar una metodología analítica para el análisis de polibromodifenil éteres (PBDEs) en muestras de deposición atmosférica y nieve a nivel de trazas.
- (2) Estudiar los niveles y la distribución geográfica en Europa de los COPs transportados a larga distancia y depositados en las zonas de alta montaña por la acción de la nieve.
- (3) Investigar el efecto de la temperatura sobre la deposición y acumulación de COPs en nieve de zonas de alta montaña a través del estudio de sus niveles y patrones de distribución a lo largo de un gradiente altitudinal.
- (4) Determinar las concentraciones de PBDEs en muestras de deposición atmosférica total de cuatro zonas remotas de alta montaña representativas de las diferentes características climáticas y niveles de contaminación de Europa, con la finalidad de establecer las tendencias temporales y estacionales, así como los factores medioambientales y meteorológicos que determinan los flujos de deposición de estos compuestos.

Capítulo 2- Objetivos

(5) Calcular las retro-trayectorias de las masas de aire en las zonas remotas estudiadas mediante el modelo HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), como herramienta complementaria para investigar el origen de los PBDEs transportados a larga distancia por vía atmosférica en Europa.

Capítulo 3

**Análisis de Compuestos
Orgánicos Persistentes**

Capítulo 3- Análisis de COPs

3.1 - Zonas de estudio: Áreas remotas de alta montaña de Europa

En este trabajo se han estudiado los niveles de contaminantes en muestras de deposición atmosférica de cuatro zonas diferentes de alta montaña de Europa (Figura 3.1). Las zonas de estudio seleccionadas fueron: los Pirineos, Lago o Estany Redon (España); Alpes tiroleses, Gossenköllesee (Austria); Montañas Tatra, Skalnaté Pleso (Eslovaquia) y Montañas Cairngorm, Lochnagar (Escocia).

La selección de las zonas de estudio se realizó en base a una serie de requisitos, a saber:

- Estar situada por encima de la línea regional de vegetación
- Con unas características hidrológicas determinadas exclusivamente o principalmente por la deposición atmosférica y/o por el deshielo de la nieve acumulada durante los meses fríos
- Estar alejadas de las fuentes potenciales de contaminación local, lo cual implica que la presencia de contaminantes en estas zonas estaría directamente relacionada con su transporte atmosférico a larga distancia.
- Tanto el punto de muestreo como su entorno inmediato no se encuentra afectado por la acción humana.

3.1.1- Pirineos, Lago Redon

Los Pirineos están ubicados en el sur-oeste de Europa con una extensión de 435 km desde el Mar Mediterráneo hasta el Océano Atlántico, y un ancho en su parte central de 150 km. Separan la península ibérica del resto de Europa. Forman la mayor parte de la frontera entre Francia y España, abarcando al pequeño principado de Andorra. Los Pirineos se formaron durante la Era Terciaria, hace unos 65 millones de años, cuando la plataforma ibérica chocó contra el continente europeo. Desde el punto de vista estructural, los Pirineos pueden clasificarse como una cordillera de plegamiento autóctono.

El Lago o estany Redon está situado en los Pirineos Centrales. Se encuentra a 2240 m de altitud sobre el nivel del mar (snm), relativamente cerca del Pic d'Aneto que es el

Capítulo 3- Análisis de COPs

pico más alto del macizo (3404 m snm). Su cuenca de roca granodiorita, resultado de la actividad de glaciares en el pasado, tiene unos 73 m de profundidad y ocupa unas 155 hectáreas, de las cuales un 16 % corresponden al lago. La vegetación de la zona está formada principalmente por *Festuka eskia*, considerada una especie endémica de los Pirineos (Ventura et al., 2000).



FIGURA 3.1- Situación geográfica de las zonas remotas de alta montaña estudiadas.

En la literatura este lago recibe varios nombres, Redon es el nombre correcto en Aranés, la lengua oficial en la Vall d’Aran y Redó o Redo en catalán, pero en cualquiera de los casos significa “lago redondo”.

Es un lago oligotrófico que se encuentra alejado de cualquier vía relativamente transitada, a unos 600 metros de desnivel del CRAM (Centre de Recerca d’Alta Muntanya), situado en la carretera de acceso al túnel de Vielha. Sólo se puede llegar hasta él a través de senderos poco transitados, fundamentalmente por algunos excursionistas y científicos.

El clima que predomina en la zona del Lago Redon es de alta montaña con mínimos por debajo de los 0°C. La temperatura media anual (calculada con datos de 1997 a 2006) es de alrededor de 3,21°C. El lago comienza a estar congelado en el mes de diciembre y

permanece cubierto de hielo y nieve hasta el mes de mayo. La precipitación húmeda anual es de unos 1300 mm. En invierno ésta es mayoritariamente en forma de nieve.

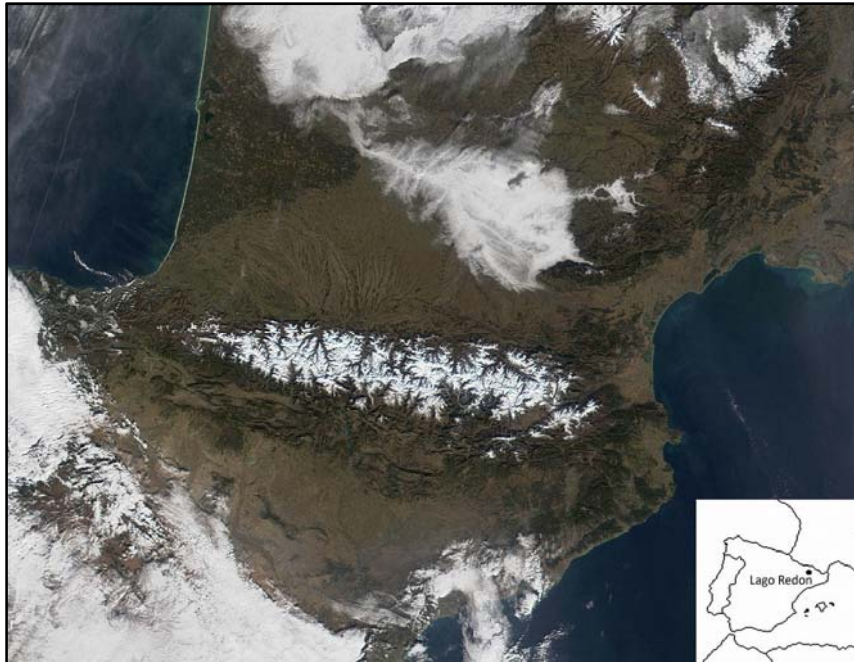


FIGURA 3.2- Imagen de satélite de los Pirineos y su ubicación en Europa. (Fotografía obtenida de MODIS, NASA)

3.1.2 - Alpes tiroleses, Gossenköllesee

Los Alpes son una cadena montañosa importante situada en Europa Central que se extiende a lo largo de varios países: Francia, Suiza, Italia, Austria, Eslovenia, Alemania, Mónaco y Liechtenstein.

Según criterios geológicos y geográficos se pueden clasificar en Alpes occidentales, centrales y orientales. Los Alpes occidentales abarcan desde las primeras elevaciones cerca del mar Mediterráneo hasta el Valais, incluyendo los Alpes marítimos y el macizo de Mont Blanc de 4807 m de altitud. Los Alpes centrales se extienden desde el Valais hasta los Grisones. Esta región incluye el macizo más importante de los Alpes, el Monte Rosa y el Oberland. Los Alpes orientales abarcan el resto de la cordillera hacia el este y el sur, destacando las Dolomitas y los Alpes tiroleses donde se encuentra nuestro punto de estudio, el Lago Gossenkölle o Gossenköllesee.

Capítulo 3- Análisis de COPs

El Tirol es la principal zona turística de Austria y se divide en dos regiones: Tirol del sur y Tirol del norte, este último con capital en Innsbruck. El clima de los Alpes tiroleses es alpino. Las temperaturas medias anuales se encuentran ligeramente por debajo de 0°C. La precipitación varía entre los 1300 y los 1500 mm anuales, predominantemente en forma de nieve.

Las montañas de los Alpes se originaron como consecuencia de un proceso que comenzó hace unos 300 millones de años. Fue el resultado de la presión ejercida entre estratos (o placas) que fueron empujados en dirección norte por el continente africano contra la masa continental de Eurasia, durante los movimientos tectónicos del Mesozoico e inicios del Cenozoico. Las rocas marinas sedimentarias fueron sometidas a fuerzas de presión y compresión extremas, emergiendo del mar de Tetis, a menudo rompiéndose y colocándose unas sobre otras formando fallas gigantes. Se produjeron desplazamientos de extensión por flexión de rocas levantadas, dando lugar a la abrupta orografía de los Alpes.

El paisaje que se puede observar hoy en día se formó mayoritariamente por la glaciación y el movimiento de glaciares durante los últimos dos millones de años. Varias glaciaciones han desplazado los lagos y dan forma a los picos de roca calcárea a lo largo de la frontera septentrional. Los glaciares han retrocedido a lo largo de los últimos diez mil años, dejando como testigos del proceso grandes rocas graníticas dispersas por los bosques de la región. Al finalizar la última glaciación, se cree que el clima cambió de manera tan brusca que los glaciares se retiraron hacia las montañas en un período de tan solo doscientos o trescientos años.

En los Alpes aún existen glaciares importantes como resultado de su orografía y climatología, siendo algunos de los más extensos Aletsch, Argentière y Glacier des Bossons. El retroceso de algunos de ellos desde principios de siglo es un argumento que se considera importante como prueba del cambio climático global.

La ocupación humana de los Alpes es relativamente moderna, las primeras poblaciones se establecieron hace unos 5 mil años. Al retroceder los glaciares dejaron

grandes extensiones de tierras planas y fértiles que más adelante serían ocupadas por la especie humana.

Desde el siglo XX hasta estos días, los Alpes se han convertido en un lugar turístico de renombre, con gran número de estaciones de esquí, actividades de trekking y senderismo. Todas estas actividades han generado una industria de montaña que ha mantenido, generalmente, el respeto por el entorno.

El Gossenköllesee es un lago de alta montaña ubicado a 2417 m snm en la región austríaca de K thai en los Alpes tiroleses (Figura 3.2). El lago es considerado como moderadamente sensible a la acidificación (pH 6,74; alcalinidad 93,6 $\mu\text{eq/L}$). La cuenca del lago tiene unos 9,9 m de profundidad y consiste principalmente en grandes rocas en el oeste y pequeñas rocas en el este. Los peces fueron introducidos en el lago hace unos 500 años. La cuenca (aprox. 30 hectáreas) está constituida principalmente por morrenas y rocas cristalinas, con solo el 10% cubierto de suelo y vegetación (pastura alpina y brezo). No existe impacto humano directo sobre la cuenca aunque en el verano las ovejas pastan en la zona (Koinig et al., 2002). La temperatura media anual es de 0,5 C, siendo el mes de diciembre el período más frío y el mes de agosto cuando se registran las temperaturas más altas. La precipitación anual varía entre los 1300 y 1500 mm.

La ubicación geográfica y la configuración de los Alpes hacen de esta región una zona especialmente interesante para realizar estudios de clima y medioambientales. El clima de la región alpina está caracterizado por un alto grado de complejidad, debido a las interacciones entre las montañas y la circulación general de la atmósfera. La competencia de diferentes regímenes climatológicos en la región, tales como continental, atlántico, polar, mediterráneo e incluso del Sahara, representa un grado extra de complejidad en esta zona (Beniston, 2005).

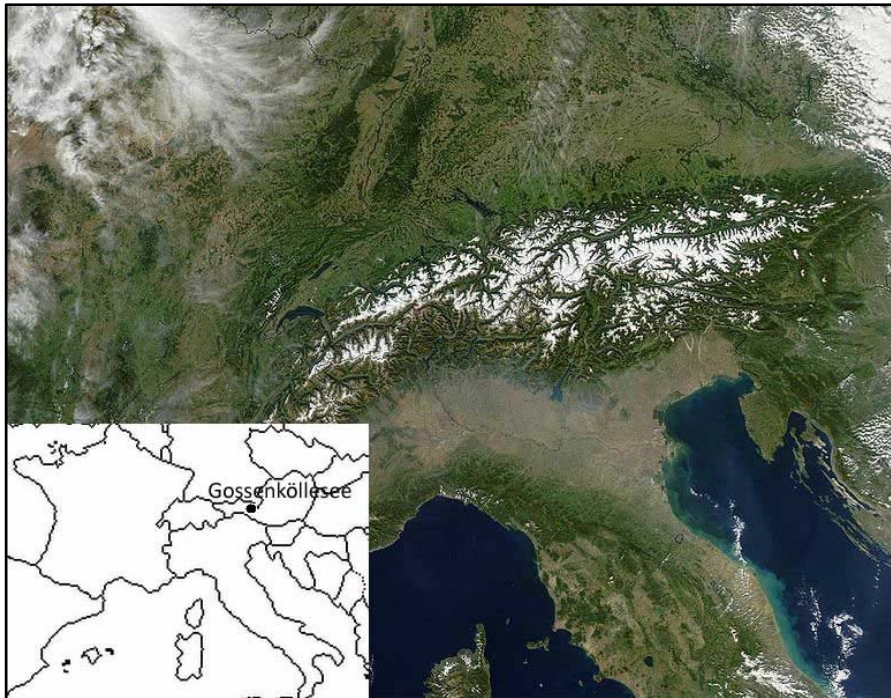


FIGURA 3.3- Imagen satelital de los Alpes y ubicación de Gossenköllesee en Europa (Fotografía obtenida de MODIS, NASA)

3.1.3- Montañas Cairngorm, Lochnagar

La región del Lochnagar está ubicada en el sureste de las Montañas Cairngorm y es una zona montañosa clave del Reino Unido que se ha estudiado durante más de 25 años. Las montañas Cairngorm forman parte de los Montes Grampianos ubicados al noreste de Escocia (Figura 3.4). Las montañas más altas de esta zona se encuentran alrededor de los 1155 m snm. Parte de esta zona pertenece a la familia real británica desde el 1852, existiendo hasta un libro escrito por el príncipe Carlos titulado “The old man of Lochnagar”. Este hecho ha favorecido en gran medida los estudios científicos en esta región y es también la razón de la gran repercusión mediática que han tenido los resultados obtenidos en esta zona (Rose, 2007).

El macizo granítico del Lochnagar está sustentado por la metamorfosis regional de las rocas Dalradian, las cuales eran originalmente una gruesa secuencia de sedimentos marinos y rocas volcánicas depositadas durante el Neoproterozoico, unos 800 millones de años atrás. Rocas similares fueron encontradas desde Escandinavia hasta los Estados Unidos, indicando la unión de estas regiones hace millones de años. Estas rocas fueron

deformadas y sufrieron metamorfosis durante un episodio de formación de montañas en el Paleozoico, que fue invadido por rocas graníticas. El paisaje actual, régimen hídrico, suelos y vegetación han sido altamente influenciados por el lecho geológico de la región (Rose, 2007).

El Lochnagar está ubicado a una altitud de 788 m snm, su cuenca se extiende hasta una cima de 1155 m. La cuenca está orientada predominantemente hacia el noreste, en una zona donde predominan campos de canto rodado, pedregales y acantilados. La precipitación proviene fundamentalmente del sector suroeste, pero es significativamente menor que en otras zonas de la costa oeste de Escocia debido a la “protección” orográfica que brindan los Highlands. No obstante, Lochnagar recibe el 20 % de las masas de aire más contaminadas ($93-101 \mu\text{eq H}^+\text{L}^{-1}$) del sudeste, responsables de la media anual de acidez elevada medida en las estaciones de la costa este de Escocia (comparado con $7-12 \mu\text{eq H}^+\text{L}^{-1}$ del sur a noroeste). Por lo tanto, la deposición en Lochnagar es intermedia entre los extremos de las costas este y oeste del Reino Unido (Rose et al., 2013).

Este lago posee forma de pera y ocupa una superficie área de 9,8 hectáreas, con una cuenca de 91,9 hectáreas y una profundidad máxima de 26 m. La vegetación de la cuenca es escasa y dispersa, constituida principalmente por arándanos, líquenes y musgos.

Generalmente el lago permanecía congelado desde enero hasta abril, con zonas parcialmente cubiertas de hielo durante algunos meses más. Sin embargo, en las últimas décadas ha disminuido el tiempo de la cubierta de hielo sobre el lago, que permanece helado durante el mismo periodo pero de forma intermitente. Del mismo modo, la capa de nieve en la cuenca se encuentra desde diciembre hasta mayo, con parches de nieve en grietas o lugares protegidos que perduran hasta junio o julio (Rose et al., 2013).



FIGURA 3.4- Imagen satelital de las montañas Cairngorm y ubicación de Lochnagar en Europa (Fotografía obtenida de MODIS, NASA)

3.1.4- Montañas Tatra, Skalnate Pleso

Las Montañas Tatras se encuentran en la parte central y más alta de la cadena montañosa de los Cárpatos, los cuales tienen una extensión de 1500 km. Se clasifican según las características del paisaje, la estructura geológica y el tipo de roca que las componen, en Tatras Occidentales, Tatras Altas y Tatras Bielskie. Estas montañas fueron formadas durante la orogenia alpina en el Mesozoico y en el Terciario por movimiento de varias placas tectónicas en la corteza oceánica, hace unos 37 millones de años.

El área de estudio seleccionada en esta tesis se sitúa en las Tatras Altas, a lo largo del valle Skalnata. Las Tatras Altas están situadas al norte de Eslovaquia en la frontera con Polonia (Figura 3.5). Los picos más altos alcanzan alrededor de los 2500 m snm. Esta zona está asociada a las actividades turísticas con un gran aumento de la población al aumentar las instalaciones dedicadas a las prácticas deportivas y recreativas. La UNESCO declaró esta zona como Parque Nacional desde 1949 y Reserva de la Biosfera en 1993, por lo que

recibe una protección medioambiental especial, con un reglamento estricto de conservación de la naturaleza de la zona. El clima de las Tatras Altas está determinado por su situación en el corazón de Europa Central y se caracteriza por un alto grado de continentalidad. A pesar de que las Montañas Tatras no ocupan demasiada extensión, constituyen una barrera natural al movimiento de masas de aire entre el norte y el sur, representando una separación climática importante en Europa Central (Niedzwiedz, 1992).

El clima de la zona se caracteriza por cambios importantes de temperatura entre el verano y el invierno. La media anual de temperatura del aire varía entre los 5,5°C y -3,8°C en las zonas bajas y de alta montaña, respectivamente. La media de precipitaciones anuales se encuentra entre los 650 y los 2200 mm.

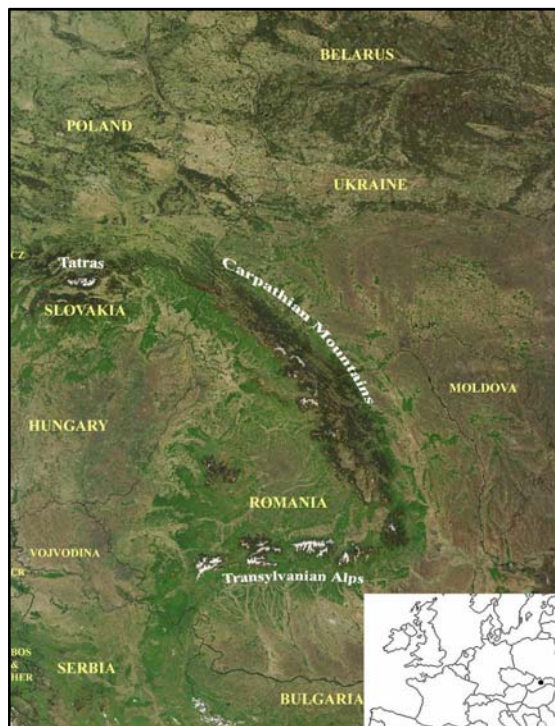


FIGURA 3.5- Imagen satelital de los Cárpatos y ubicación de Skalnate Pleso en Europa (visibleearth.nasa.gov)

3.2- Toma de muestra

En todo estudio ambiental el diseño de la toma de muestra juega un papel fundamental para asegurar que los datos obtenidos son suficientes y representativos para el estudio que se desea realizar. Si se produjera un error en esta etapa sería de difícil evaluación afectando significativamente las conclusiones o la información obtenida. La toma de muestra del estudio planteado en esta tesis representa además una problemática adicional a la de cualquier otro estudio de contaminación ambiental. En concreto se requiere el análisis de contaminantes traza en zonas remotas, en las que se esperan niveles especialmente bajos, por lo cual se ha de poner especial atención en evitar la contaminación de las muestras durante el proceso de muestreo y posterior transporte al laboratorio. Además, la toma de muestra se tiene que llevar a cabo en zonas remotas de alta montaña, de difícil acceso y carentes de las infraestructuras básicas, lo que requiere una planificación importante desde el punto de vista logístico.

En los muestreos de nieve y deposición atmosférica se utilizaron materiales, herramientas y recipientes de metal, vidrio o teflón evitando en todo momento el uso de materiales plásticos para disminuir las posibilidades de contaminación. La limpieza previa del material de muestreo se realizó con disolventes orgánicos y/o por tratamiento a temperaturas de 450°C, según el caso. Una vez obtenidas las muestras fueron almacenadas protegidas de la luz y se transportaron congeladas para evitar la degradación de los compuestos a estudiar. Estas condiciones se mantuvieron hasta su análisis en el laboratorio.

El estudio de la distribución y presencia de contaminantes orgánicos en zonas remotas de alta montaña se ha llevado a cabo mediante diferentes aproximaciones que implican dos estrategias distintas de muestreo: el análisis de muestras de deposición atmosférica total en diferentes localizaciones de Europa con características climáticas distintas y el estudio de muestras del paquete total de nieve correspondiente a un invierno de una zona seleccionada de alta montaña, recogidas a lo largo de un gradiente altitudinal (gradiente de temperatura). Esta estrategia permite investigar la influencia de la temperatura en la distribución de los contaminantes transportados a larga distancia,

eliminando otros factores que pueden afectar dichas distribuciones, como son la existencia de fuentes regionales o las características climáticas y geográficas de las zonas de estudio.

3.2.1- Toma de muestra de nieve

Las muestras de nieve analizadas en este estudio corresponden a la columna total de nieve tomada en la época de máxima acumulación, por lo que indicarán la acumulación total de contaminantes a lo largo de todo un invierno. En todas las etapas del muestreo se tomaron las máximas precauciones para evitar la contaminación de la muestra, no solo con el material utilizado sino también con el equipamiento del personal.

La zona de estudio seleccionada y la cantidad de muestra estuvo condicionada por la accesibilidad en la época invernal, las condiciones climáticas y el número de personas que participaron en el muestreo. Para obtener la columna total de nieve se excavó un hoyo desde la superficie de la nieve hasta alcanzar el suelo (Figura 3.6 a). A continuación se obtuvieron las muestras de nieve tomando volúmenes iguales y conocidos a lo largo de todo el perfil de la pared de nieve con la ayuda de un cubo de acero inoxidable (volumen: 1 L) (Figura 3.6 b, c, d). Se muestreó aproximadamente 30 L de nieve que correspondieron a unos 10 L de agua líquida. El paquete total de nieve obtenido (suma de las diferentes muestras tomadas a lo largo del perfil de nieve) se pesó con el fin de determinar la densidad de la nieve. A continuación las muestras se transportan al laboratorio de campo en bolsas de PAF (polifluoralcoxi), previamente enjuagadas en el laboratorio (acetona, diclorometano, hexano, agua desionizada de calidad Milli-Q), selladas herméticamente y guardadas en bolsas de polietileno oscuras con el fin de proteger las muestras de la luz. Las muestras de nieve recogidas se colocaron en recipientes de acero inoxidable pre-enjuagados y se dejaron fundir a temperatura ambiente en la oscuridad (tapadas con papel de aluminio) (Figura 3.6 f, g). Una vez fundida, la muestra acuosa se filtró a través de un filtro de fibra de vidrio (GF/B) para recuperar el material particulado. Los COPs de la fase disuelta se extrajeron por adsorción en discos de C18. Los filtros y los discos de C 18 se etiquetaron y enviaron al laboratorio congelados donde se almacenaron a una

Capítulo 3- Análisis de COPs

temperatura de -20°C . Para cada muestra se calculó la profundidad de la columna de nieve (en equivalentes de agua) y la densidad.

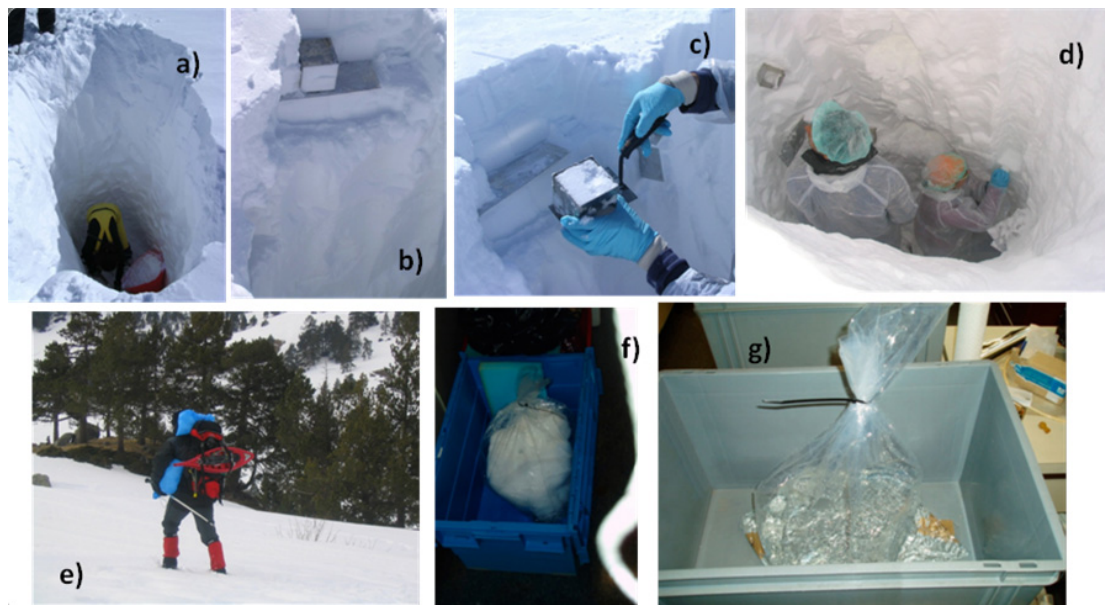


FIGURA 3.6- Secuencia del muestreo de la columna de nieve, de a) a d) obtención de la muestra, e) transporte al laboratorio f), g) fusión de las muestras de nieve.

El muestreo de la columna total de nieve a lo largo del valle Skalnatá en las Altas Tatras (Montes Cárpatos, Eslovaquia) se llevó a cabo por duplicado y a seis altitudes diferentes. La altitud a la que fueron recogidas las muestras varía desde 1683 m hasta 2634 m snm (Tabla 3.1, Figura 3.7), situadas por encima de la línea de vegetación, la cual está definida a 1550 m en la pendiente norte y a 1650 m en la pendiente sur. La variación de temperaturas en el norte es de $0,70^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ y $0,67^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ en el sur. La diferencia de temperatura promedio anual entre el punto de muestreo más bajo y el más alto es de $6,5^{\circ}\text{C}$.

El muestreo se realizó en Abril del año 2005 en la época de acumulación máxima anual de nieve, antes que comenzara a fundirse la nieve por la primavera.

Los datos de precipitación y temperatura diarios se obtuvieron del observatorio meteorológico en Skalnaté Pleso (Geophysical Institute of Slovak Academy of Science), ubicado a 1778 m sobre el nivel del mar, próximo al segundo punto del gradiente altitudinal.

TABLA 3.1.- Ubicación de los puntos de muestreo en el gradiente altitudinal en Montañas Tatras

Lugar de muestreo	Latitud (N)	Longitud (E)	Altitud (m snm)	Temp (°C)
por debajo de Skalnaté Pleso	49° 11' 22.30"	20° 14' 11.90"	1683	-1,9
estación meteorológica Skalnaté Pleso	49° 11' 23.76"	20° 14' 3.18"	1787	-2,6
por encima de Skalnaté Pleso	49° 11' 26.30"	20° 13' 56.50"	1840	-2,9
Lomnica Pas	49° 11' 25.38"	20° 13' 7.56"	2150	-5,0
por encima Lomnica Pas	49° 11' 26.34"	20° 13' 53.58"	2300	-6,1
Lomnica Peak	49° 11' 42.54"	20° 13' 47.76"	2634	-8,3

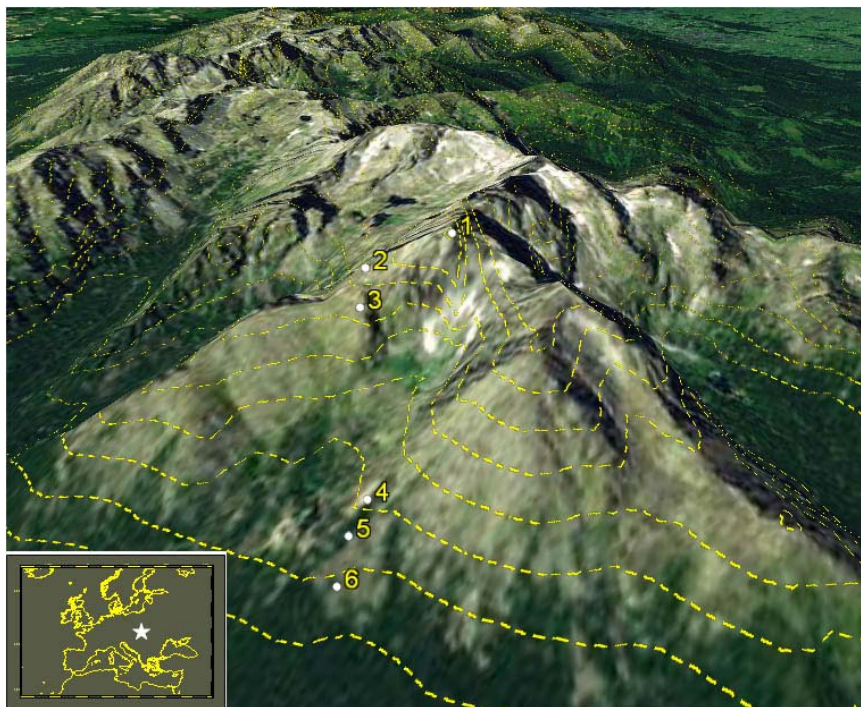


FIGURA 3.7- Mapa de la ubicación del gradiente altitudinal de la columna de nieve muestreada en las Montañas Tatras. Las líneas amarillas representan la elevación por sobre el nivel del mar.

3.2.2- Muestreo de deposición atmosférica en las zonas estudiadas

Las muestras de deposición atmosférica total (seca+húmeda) fueron recogidas de forma continua en cuatro zonas remotas de alta montaña de Europa: en Gossenköllesee (Alpes tiroleses, Austria), Lago Redon (Pirineos), Lochnagar (Montes Grampianos, Escocia) y Skalnaté Pleso (Montañas Tatras, Eslovaquia). Los lugares seleccionados para el estudio representan un gradiente climático y de contaminación en Europa: Lago Redon y

Capítulo 3- Análisis de COPs

Lochnagar situados sur y al norte de la periferia del continente, y Gossenköllesee y Skalnate Pleso en la zona de Europa Central/Este (Tabla 3.2). El muestreo fue realizado mensualmente desde Mayo 2004 hasta Agosto 2006 en todos los lugares salvo en Lochnagar que se realizó cada 2 semanas desde Junio 2004 hasta Marzo 2007. Los parámetros atmosféricos, tales como temperatura del aire y precipitación fueron obtenidos de estaciones meteorológicas automáticas situadas en cada lugar.

Los muestreadores se situaron a una altura de 1,5 m sobre el nivel del suelo. La precipitación, sea en forma de lluvia o de nieve, se recogió mediante un embudo de diferente diámetro, dependiendo del punto de muestreo, conectado por un tubo a un recipiente de polietileno de alta densidad recubierto de teflón. Alrededor de la boca del colector se utilizó una pantalla para evitar que el viento interfiera en la recogida, sobre todo en el caso de la precipitación en forma de nieve (Figura 3.8).

Una vez completado el período de muestreo, la muestra recogida se filtró in situ utilizando filtros de fibra de vidrio Whatmann previamente pesados (GF/B, 45 mm de diámetro, 1 μm de tamaño de poro). Los compuestos en fase disuelta se extrajeron mediante extracción en fase sólida con discos C18 (47 mm de diámetro, 0,5 mm de grosor). A continuación el recipiente de muestreo se enjuagó con agua Milli-Q, que se unió a la muestra para asegurar el arrastre de todos los compuestos y partículas que pudieran haber quedado adheridos a las paredes. Por último, los filtros y los discos C18 envueltos en papel de aluminio se congelaron para su posterior transporte al laboratorio analítico (Carrera et al., 1998).

TABLA 3.2- Ubicación de los puntos de muestreo y características de las muestras de deposición

Lugar de muestreo	Región montañosa	Latitud (N)	Longitud (E)	Altitud (m snm) ^a	Temp. (°C) ^b	Precipitación ^c (mm)	Periodo de muestreo	Flujo de partículas (mg m ⁻² mo ⁻¹) ^d
Gossenköllesee	Alpes Tiroleses (Austria)	47.22528	11.01390	2413	-1,38*	1722	Junio 2004- Agosto 2006	132 (18-750)
Lago Redon	Pirineos (España)	42.64208	0.77951	2235	5,34	2224	Mayo 2004- Sept. 2006	323 (14-2750)
Lochnagar	Mts Grampianos. (Escocia)	56.95914	-3.23128	790	5,09**	4398	Junio 2004- Marzo 2007	126 (14-1570)
Skalnate Pleso	Mts Tatras (Eslovaquia)	49.189933	20.234217	1787	2,3	3001	Mayo2004- Mayo 2006	328 (43-1815)

^aMetros sobre el nivel del mar. ^bTemperatura promedio para todo el período de muestreo. ^c Precipitación total medida para todo el período de muestreo. ^dFlujo de deposición de partículas y rango entre paréntesis . *Desde Octubre 2004 hasta Agosto 2006. **Desde Junio 2004 a Noviembre 2004 y de Octubre 2005 a Marzo 2007.

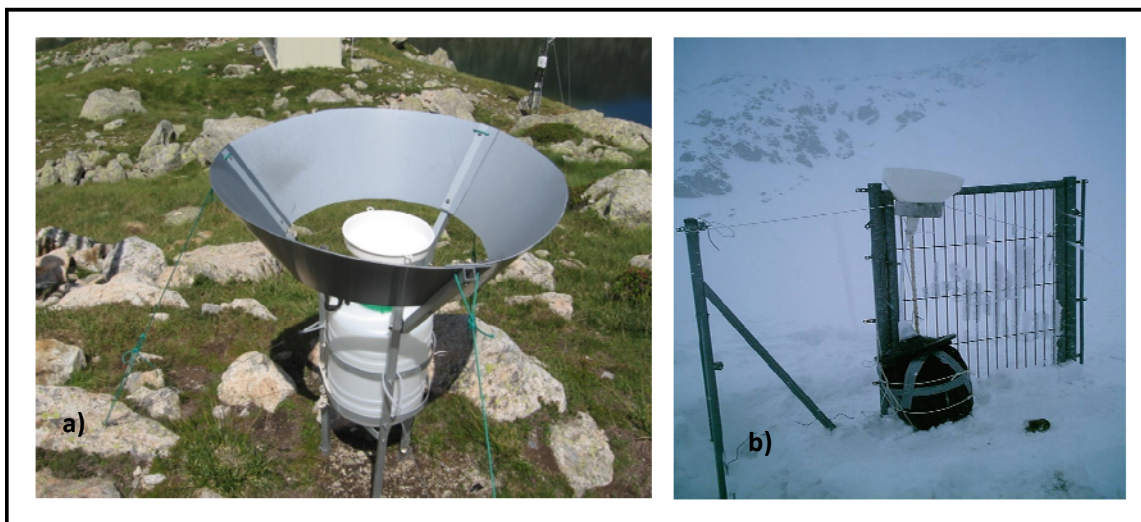


FIGURA 3.8- Muestreador de deposición atmosférica (seca + húmeda) en (a) meses cálidos y (b) meses fríos

3.3- Tratamiento de las muestras

Los filtros GF/B se liofilizaron hasta peso constante (unas 6 horas) para la posterior determinación de la cantidad de partículas que contienen por diferencia de peso. Los filtros se extrajeron por sonicación con metanol (MeOH) en una primera instancia (10 mL) y, posteriormente, con *n*-hexano:diclorometano (Hex:DCM) (4:1) (3 x 10 mL, 15 min cada vez). Los compuestos absorbidos en los discos de fase sólida C18 se recuperaron mediante elución secuencial con metanol (5 mL), ciclohexano (5 mL) y diclorometano (5 mL) (Carrera et al., 1998).

La fracción metanólica obtenida en cada caso se sometió a una extracción líquido-líquido con hexano, que se mezcló con el resto de los extractos obtenidos. A continuación, se adicionan los patrones de recuperación o surrogates correspondientes, eliminando los restos de agua con sulfato de sodio anhidro antes de concentrar los extractos a presión reducida. Dichos extractos se purificaron mediante cromatografía de adsorción en columna con óxido de aluminio neutro (activado durante toda la noche a 120°C) recogiendo tres fracciones eluidas con 5 mL de la mezcla Hex:DCM (19:1) (fracción 1), 10 mL de DCM:Hex (2:1) (fracción 2) y 10 mL DCM:MeOH (2:1) (fracción 3).

Todas las fracciones se evaporaron bajo vacío hasta un volumen de 1 mL y se transfirieron a viales de cromatografía mediante una corriente suave de nitrógeno, almacenándose a -20°C hasta su análisis.

Antes de inyectar los extractos en el instrumental analítico, se adicionó el estándar interno correspondiente según los compuestos a analizar. En la figura 3.9 se puede observar la secuencia de los distintos pasos incluidos en el tratamiento de las muestras.

3.4- Análisis instrumental

El análisis de los compuestos organoclorados (PCBs, HCHs, HCB) se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a un micro detector de captura de electrones (GC- μ ECD). La cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas con ionización química negativa (GC-MS-NICI) se utilizó para el análisis de endosulfanos, PBDEs y confirmación de algunos compuestos organoclorados. Los PAHs se analizaron por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en modo de impacto electrónico (GC-MS-EI).

3.4.1- Compuestos organoclorados

Los compuestos organoclorados estudiados (siete congéneres de PCBs, isómeros de HCHs, HCB y los distintos isómeros de DDTs) se analizaron en un GC- μ ECD tal como se comentó anteriormente. El equipo utilizado en esta tesis fue un cromatógrafo de Agilent Technologies, Modelo 6890 N (Agilent, Palo Alto, CA, USA). Las fracciones se inyectaron en una columna capilar de sílice fundida, DB-5 (5% fenil-95% metilsiloxano) de 60 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno, con un espesor de fase de 0,25 μ m (J&W Scientific, Folsom, Ca, USA). Se utilizó Helio como gas portador a una velocidad media de 1,5 mL/min y nitrógeno como gas auxiliar para el detector, a 60 mL/min. Las condiciones de trabajo fueron: inyección automática, modo split-splitless, temperatura del inyector 270°C, volumen de inyección 2 μ L y temperatura del detector 310°C. La temperatura inicial del horno fue de 90°C durante 2 minutos, seguida de un aumento de 15°C/min hasta los 130°C, para terminar con un gradiente de 6°C/min hasta 310°C, temperatura que

se mantuvo durante 10 minutos. El tiempo de análisis cromatográfico total fue de 65 minutos.

Los extractos obtenidos en la sección 3.3 se evaporaron casi a sequedad bajo una corriente suave de nitrógeno y se adicionó una solución de PCB 142 como estándar interno (100 μ L, 50 μ g/L en isoctano). El software utilizado para integrar los picos de los cromatogramas fue Agilent ChemStation y los picos correspondientes a los compuestos se identificaron en base al tiempo de retención obtenido mediante la inyección de una mezcla de estándares. La cuantificación por patrón interno se realizó mediante la calibración a distintos niveles de concentración, corrigiendo dicha concentración por el patrón de recuperación (en este caso una mezcla de PCB 30-PCB 209 preparada a partir de patrones individuales de Dr. Ehrenstorfer) para evaluar las pérdidas durante el proceso analítico. La recta de calibrado incluye nueve puntos, desde 1 μ g/L hasta 250 μ g/L, aproximadamente. En la Figura 3.10 se presenta un cromatograma de una mezcla de COPs analizada por GC- μ ECD para una muestra de nieve.

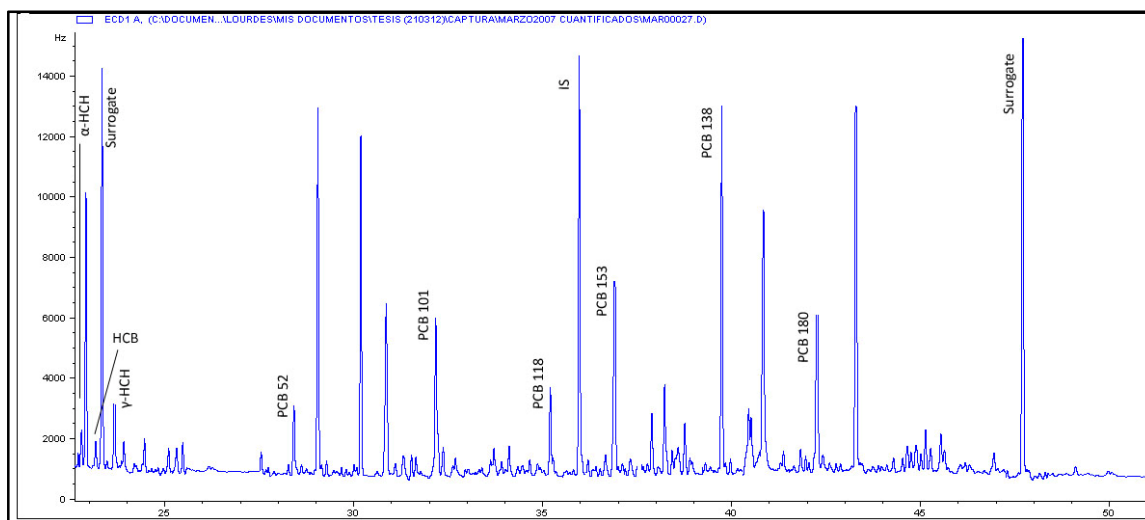


FIGURA 3.10- Cromatograma de distintos OCs analizados en una muestra de nieve de Montañas Tatra analizada por GC- μ ECD. IS, Estándar interno.

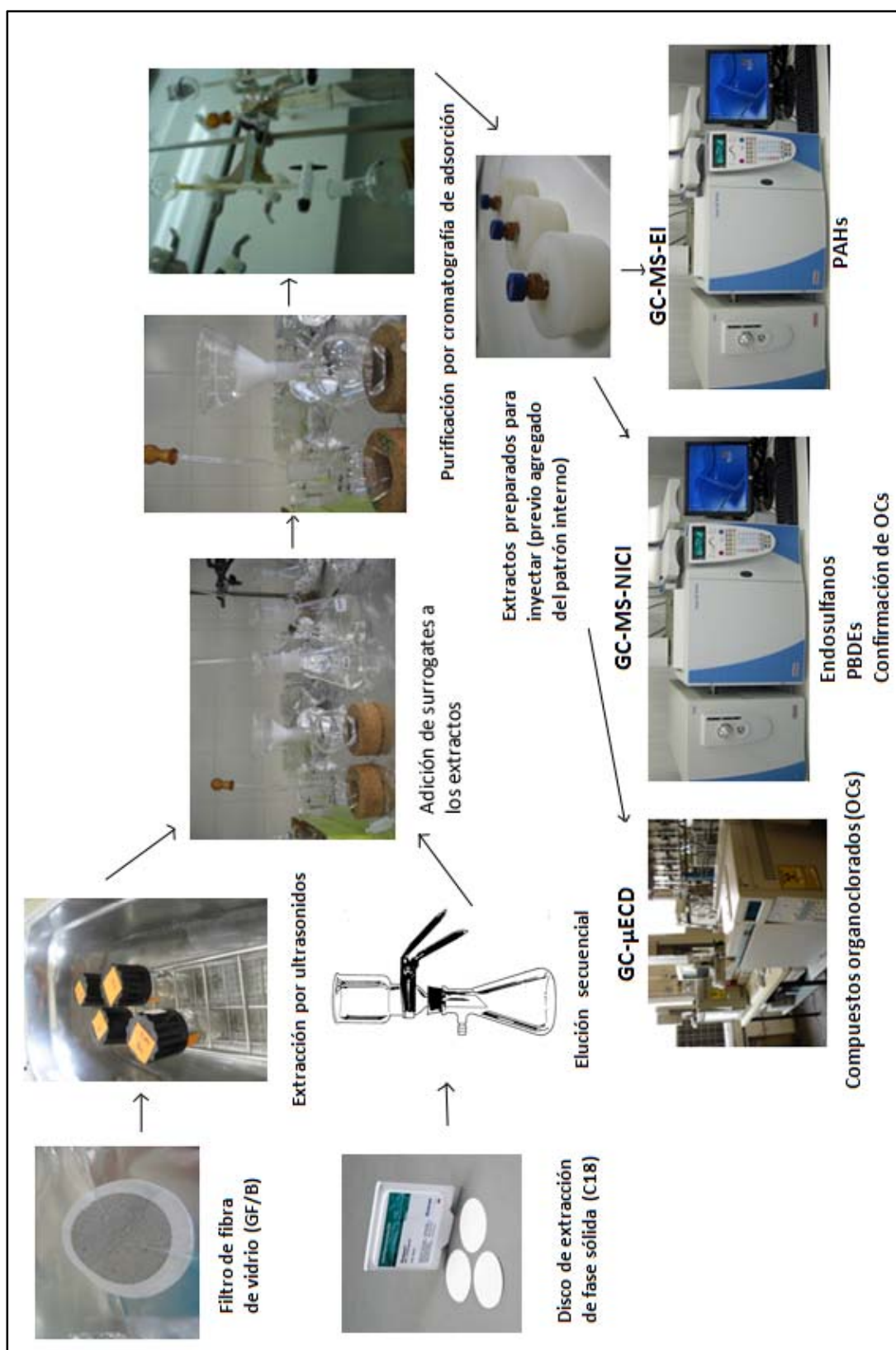


FIGURA 3.9- Procedimiento analítico

3.4.2 - Endosulfanos

La determinación de los diferentes endosulfanos así como la confirmación de la identificación de los compuestos organoclorados, en caso que fuera necesario, o su cuantificación cuando el análisis por GC-ECD presentaba problemas de coelución o detección se realizó mediante GC-MS-NICI (Trace DSQ II Instrument, Thermo Electron Corporation) en el modo selectivo de iones. Para ello se utilizó una columna capilar HP-5MS (equivalente a DB-5) de 30m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y espesor de fase estacionaria de 0,25 μm . El gas portador era Helio a un flujo de 1,2 mL/min y como gas de ionización se utilizó amoníaco a 2,5 mL/min. Las condiciones de trabajo fueron: inyección automática, modo split-splitless, temperatura de la fuente de iones de 176°C y temperatura de la línea de conexión (transfer line) 280°C. El volumen de inyección fue 2 μL . La temperatura inicial fue 90°C (1 minuto), seguido de un aumento hasta 130°C a 8°C/min y por último hasta 325°C a 5°C/min (10 min).

Los diferentes iones utilizados (m/z) para α -endosulfan y β -endosulfan fueron 406 (cuantificación), 372 y 161, y para endosulfan sulfato 386 (cuantificación), 352 y 161. En la Figura 3.11 se presenta un cromatograma para una muestra de nieve inyectada en GC-MS-NICI en modo SIM.

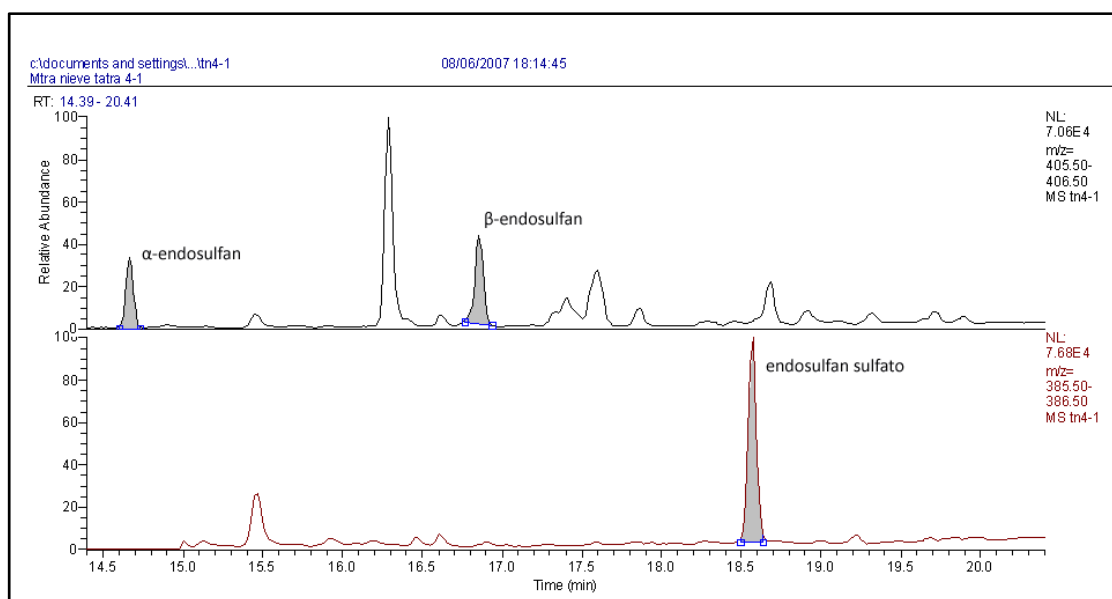


FIGURA 3.11- Cromatograma de una muestra de nieve para los distintos endosulfanos analizados en GC-MS NICI en modo selectivo de iones (SIM), $m/z=406$ para los isómeros α - y β -endosulfan, $m/z=386$ para endosulfan sulfato

3.4.3- Polibromodifenil éteres

La determinación de los polibromodifenil éteres se realizó de dos maneras diferentes a lo largo de esta tesis doctoral. Inicialmente se utilizó un método similar al descrito para el análisis de endosulfanos adaptado para la cuantificación de estos compuestos. Posteriormente se observó que el uso exclusivo de los iones 79/81 para su identificación daba lugar a errores en algunas muestras, asimismo el tipo y longitud de la columna también resultaron ser factores importantes en el análisis de estos compuestos, por lo que se llevó a cabo una optimización de las condiciones cromatográficas y de espectrometría que incluyó la selección de los iones de cuantificación y confirmación, columna utilizada y condiciones de inyección, tal como se describe en el Artículo 2 del capítulo de resultados.

El primer método aplicado se realizó en un cromatógrafo de gases de Agilent Technologies 6890A acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N (Palo Alto, CA, USA) en el modo de ionización química negativa (NICI) y modo selectivo de iones. Se utilizó una columna capilar HP-5MS (equivalente a DB-5) de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y recubierta por fase estacionaria de 0,25 μm de espesor. El gas

Capítulo 3- Análisis de COPs

portador es Helio (1,0 mL/min) y como gas de ionización se utiliza amoníaco (con un flujo de 1,75 mL/min). Las condiciones de trabajo fueron: inyección automática, modo split-splitless, temperaturas del inyector, de la línea de transferencia y de la fuente de iones fueron de 250, 280 y 150°C, respectivamente. El volumen de inyección fue 2 µL. El gradiente de temperatura se inició a 90°C (2 minutos), a continuación se aumentó hasta 140°C a 20°C/min (1 min), hasta 200°C a 4°C/min (13 min) y por último hasta 310°C a 4°C/min (10 min). La cuantificación se realizó por el método de estándar externo. Los iones utilizados para la identificación y cuantificación de los distintos congéneres de PBDEs (de 3 a 7 átomos de bromo) analizados fueron $m/z=79$ y $m/z=81$, mientras que los del patrón de recuperación PCB 209 eran $m/z=464$ y $m/z=498$.

El análisis de PBDEs por el método optimizado se realizó en un cromatógrafo de gases Trace GC Ultra-Thermo Electron (Milan, Italy) acoplado a un espectrómetro de masas (MS DSQ Instrument Thermo Electron Corp., Austin, TX, USA) en ionización química negativa y en modo selectivo de iones. Se inyectaron 2 µL de muestra en modo split/splitless en una columna capilar de sílice fundida SGE-BPX5 MS de 15 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,10 µm de espesor, la cual contiene 5 % de fenil polisilfenileno-siloxano. Se utilizó una pre-columna Siltek® de Restek Corp. (Bellefonte, PA, USA) de 1,5 m de longitud y un diámetro interior de 0,32 mm. La temperatura del horno se programó de la siguiente manera: temperatura inicial de 90°C durante 1,5 min, a continuación un incremento de 20°C/min hasta alcanzar los 200°C, seguido de un gradiente de 5°C/min hasta alcanzar los 275°C, finalmente se incrementó la temperatura hasta los 300°C a una velocidad de 30°C/min y un tiempo final de 10 min. Las temperaturas del inyector, línea de transferencia y de la fuente de iones fueron de 270, 300 y 250°C, respectivamente. Se utilizó Helio como gas portador y amoníaco como gas reactivo. La cuantificación de los distintos congéneres analizados (de 3 a 10 átomos de bromo) se realizó mediante patrón interno, corrigiéndose las concentraciones a partir de las recuperaciones obtenidas del patrón de recuperación. En la Tabla 3.3 se indican los diferentes iones utilizados para la identificación y cuantificación de los congéneres de

PBDEs analizados. En la Figura 3.12 se muestra un cromatograma de una muestra de nieve obtenido en GC-MS NICI con las condiciones antes mencionadas.

TABLA 3.3- Iones seleccionados para el análisis de PBDE con GC-MS NICI

<i>Congénera</i>	<i>Ión identificación (m/z)</i>	<i>Ión cuantificación (m/z)</i>
BDE# 17	79/81 [Br] ⁻ + 325/327 [M-Br] ⁻	
BDE# 28	79/81 [Br] ⁻ + 325/327 [M-Br] ⁻	
BDE# 47	79/81 [Br] ⁻ + 325/327 [M-HBr ₂] ⁻	
BDE# 66	79/81 [Br] ⁻ + 325/327 [M-HBr ₂] ⁻	
BDE# 71	79/81 [Br] ⁻ + 325/327 [M-HBr ₂] ⁻	
BDE# 85	79/81 [Br] ⁻ + 403/405 [M-HBr ₂] ⁻	
BDE# 99	79/81 [Br] ⁻ + 403/405 [M-HBr ₂] ⁻	
BDE# 100	79/81 [Br] ⁻ + 403/405 [M-HBr ₂] ⁻	
BDE# 138	79/81 [Br] ⁻ + 562/564 [M-HBr] ⁻	
BDE# 153	79/81 [Br] ⁻ + 562/564 [M-Br] ⁻	
BDE# 154	79/81 [Br] ⁻ + 483/485 [M-HBr ₂] ⁻	
BDE# 183	79/81 [Br] ⁻ + 562/564 [M-Br ₂] ⁻	
BDE# 190	79/81 [Br] ⁻ + 642/644 [M-HBr] ⁻	
BDE# 209	487/489 [M-Br ₆] ⁻	

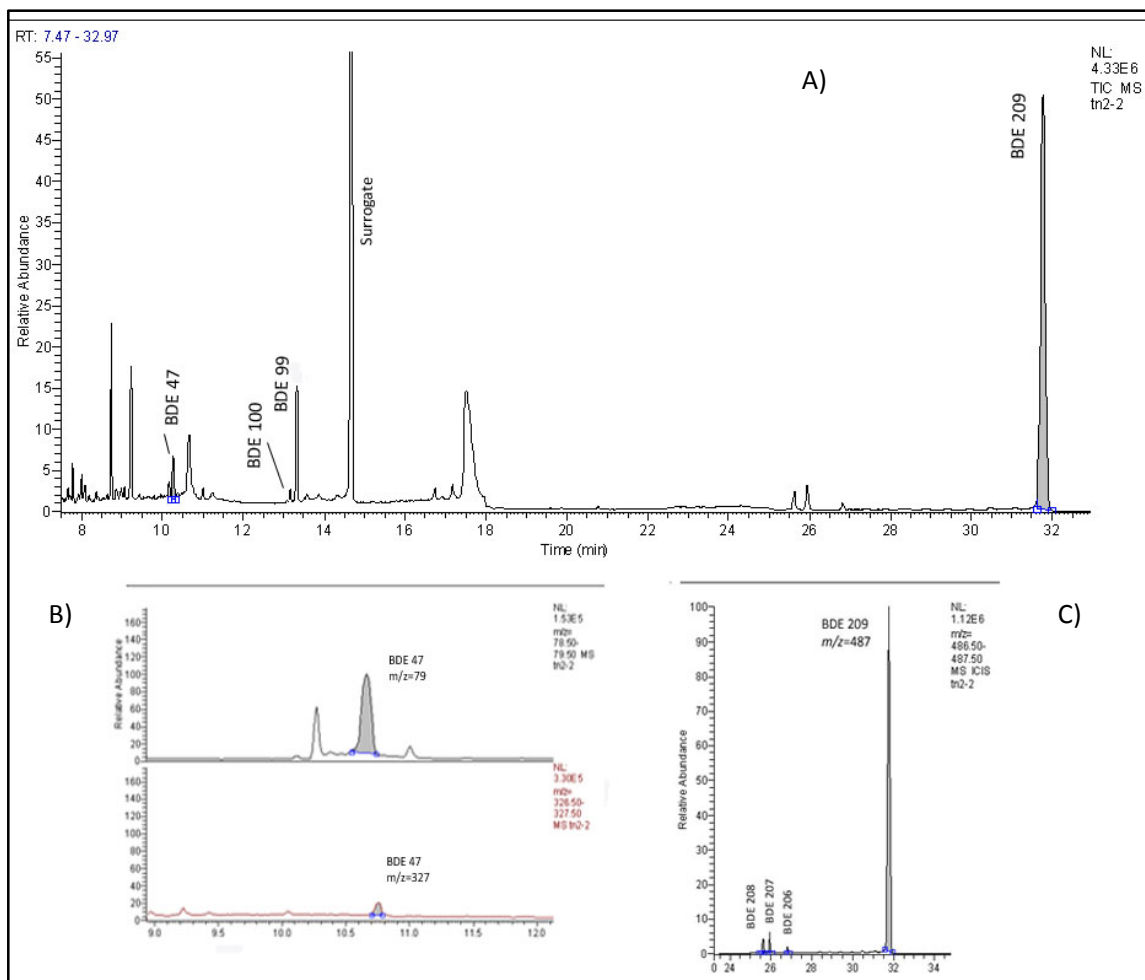


FIGURA 3.12- Cromatograma de PBDEs en la muestra de nieve de Montañas Tatra obtenida mediante GC-MS NICI, A) corriente iónica total (TIC) ; B) m/z 79 y 327 para el BDE47; C) m/z 487, para BDE 209 y los BDEs producto de su degradación.

3.4.4- Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los PAHs fueron analizados en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas Trace DSQ II Instrument Thermo (Austin, USA) en modo de impacto electrónico (GC-MS-EI). La columna utilizada fue una Agilent Technologies HP-5MS de 60 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor de capa. El programa de temperatura del horno utilizado comenzaba a 90°C (durante 1 min), subía hasta 120°C a 10°C/min para luego llegar a 310°C a 6°C/min (durante 25 min). Las temperaturas del inyector, línea de transferencia y fuente de iones fueron de 280, 270 y

250°C, respectivamente. El gas portador utilizado fue Helio a un flujo de 1,2 mL/min, con el inyector en modo split/splitless (split cerrado durante 0,8 min).

La identificación de los PAHs se realizó mediante los índices de retención de los diferentes compuestos (Lee et al., 1979; Benner et al., 1995). La determinación de los compuestos se llevó a cabo mediante el modo selectivo de iones (SIM), analizándose un total de 55 compuestos individuales de PAHs en cada muestra. Los iones correspondientes a los principales compuestos fueron: acenaftileno (m/z 152), acenafteno (m/z 154), fluoreno (m/z 166), fenantreno, antraceno (m/z 178), fluoranteno, pireno (m/z 202), benz[a]antraceno, criseno+trifenileno (m/z 228), benzo[*boj*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*e*]pireno, benzo[*a*]pireno, perileno (m/z 252), indeno[1,2,3-*cd*]pireno, benzo[*ghi*]perileno (m/z 276) y dibenz[*a,h*]antraceno (m/z 278).

Los extractos obtenidos en la sección 3.3 se evaporaron casi a sequedad bajo una corriente suave de nitrógeno y se añadió una solución de estándar interno mezcla de pireno- d_{10} y perileno- d_{12} disueltos en isoctano. El software utilizado para integrar los cromatogramas fue Xcalibur. La cuantificación por patrón interno se realizó mediante la calibración a distintos niveles de concentración. Los resultados obtenidos se corrigieron en base a los resultados de cuatro patrones de recuperación seleccionados según el compuesto correspondiente: antraceno- d_{10} (m/z 188) para los PAHs con iones m/z 152, 154, 166, 178, 192; benz[*a*]anthraceno- d_{12} (m/z 240) para los PAHs con m/z 202 a 228; benzo[*b*]fluoranthene- d_{10} (m/z 264) para los PAHs de m/z 252; y benzo[*ghi*]perylene- d_{12} para los compuestos con los iones m/z 276, 278 y 300. La cuantificación por patrón interno se realizó en base a los factores de respuesta de los diferentes PAHs con respecto a los patrones internos seleccionados: pireno- d_{10} (m/z 212) para los compuestos con m/z 152, 154, 166, 178, 188, 202, 228, y 240 y el perileno- d_{12} (m/z 264) para los PAHs con m/z 252, 264, 276, 278, 288 y 300. En la figura 3.13 se presenta el cromatograma obtenido por el método descrito por GC-MS EI en modo fullscan para una muestra de nieve.

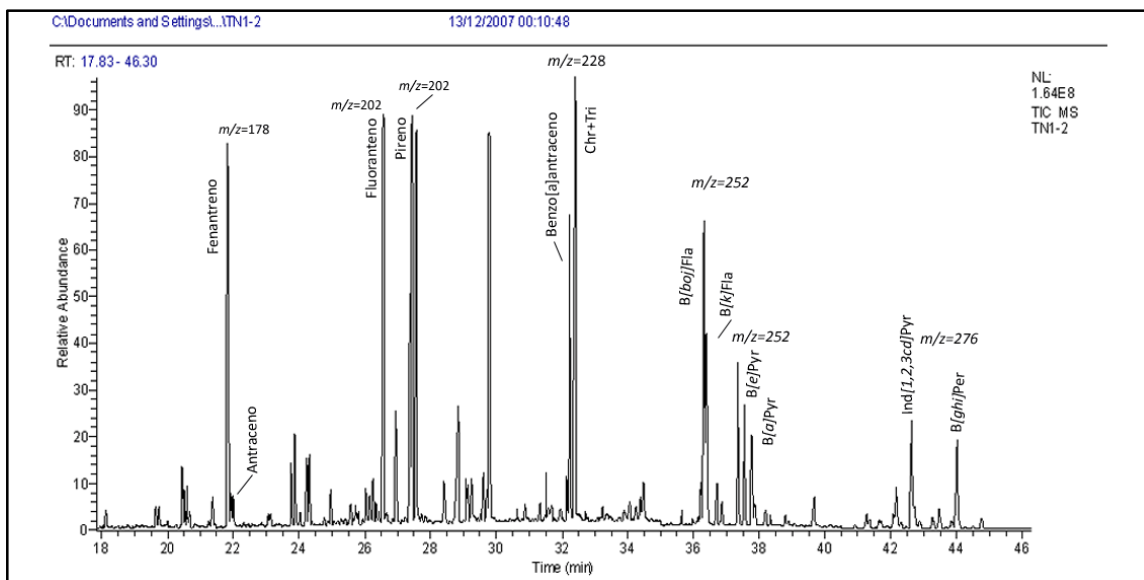


FIGURA 3.13- Cromatograma de PAHs obtenido por GC-MS EI en modo fullscan para una muestra de nieve analizada presentando los principales compuestos detectados. (Chr+Tri, criseno+trifenileno; B[boj]Fla, benzo[boj]fluoranteno; B[k]Fla, benzo[k]fluoranteno; B[e]Pyr, benzo[e]pireno; B[a]Pyr, benzo[a]pireno; Ind[1,2,3-cd]Pyr, indeno[1,2,3-cd]pireno; B[ghi]Per, benzo[ghi]perileno).

3.5- Control de calidad de la metodología analítica

Tanto en el análisis de las muestras de deposición como de la columna de nieve se incluyeron blancos de campo y del procedimiento analítico para evaluar la posible contaminación de las muestras. Para realizar los blancos de campo del muestreo altitudinal de nieve se llenaron las bolsas de polifluoro-alcoxi con agua Milli-Q durante más de dos horas. Los blancos de los muestreos de deposición atmosférica se realizaron añadiendo agua Milli-Q en el recipiente de recolección. En ambos casos, los blancos se filtraron y se pasaron a través de los discos de extracción en fase sólida en paralelo con las muestras reales. En general, los valores de los blancos representaron menos de un 10% de las concentraciones detectadas en las muestras. Los niveles de aquellos compuestos presentes en los blancos se utilizaron para determinar los límites de detección (LD) del método, que se calcularon como 3 veces la desviación estándar (SD) de los niveles de los blancos. Para aquellos compuestos no detectados en los blancos, el límite se calculó como la concentración equivalente a 3 veces la relación señal/ruido (S/N) en la zona del cromatograma cercana al compuesto en muestras reales.

Las muestras de nieve presentaron bajos límites de detección para todos los compuestos analizados, en el rango de 0,4-13 pg para los PBDEs, 0,36-26 pg para los PAHs, 2,2-23 pg para PCBs, 0,3-11 pg para HCHs, 1,9 pg para HCB y en el rango 0,01-1,0 pg para los endosulfanos. En las muestras de deposición atmosférica los límites de detección para los congéneres de PBDEs de baja bromación fueron de 0,7-13 pg, y de 31-54 pg para el BDE 209.

Las pérdidas de los compuestos de interés se evaluaron a partir de las recuperaciones de los estándares adicionados al inicio del procedimiento analítico. En general se obtuvieron recuperaciones entre el 51 % y el 94 % dependiendo del compuesto. En todos los casos, los valores descritos en esta tesis fueron corregidos por las recuperaciones de los patrones adicionados.

En el caso concreto de la metodología descrita para el análisis de los PBDEs, esta se validó mediante el análisis de una muestra de intercalibración obteniendo resultados satisfactorios dentro del rango del $\pm 20\%$.

3.6- Estudio del origen de las masas de aire en las áreas remotas estudiadas

Con el fin de tener una descripción más detallada del origen de la contaminación en las zonas de estudio, se realizó un análisis de las masas de aire que presentaban una mayor influencia en cada una de las zonas de muestreo. Este análisis se basó en el cálculo de retro-trayectorias utilizando un modelo meteorológico que permite clasificar y caracterizar las masas de aire que alcanzaron los puntos de muestreo durante el periodo de estudio.

Con las retro-trayectorias se puede observar el recorrido realizado por una masa de aire durante un intervalo de tiempo anterior a su llegada a un punto establecido. Al representarlas se obtiene una mayor información sobre el conjunto de masas de aire que afectan a una determinada área, como puede ser su origen, tipo de recorrido o altura de circulación de las mismas. En las últimas décadas, varios estudios han utilizado el análisis de trayectorias para investigar los patrones de transporte y los procesos dinámicos de las masas de aire utilizándose como una herramienta complementaria en el estudio del

Capítulo 3- Análisis de COPs

transporte y origen de contaminantes (van Drooge et al., 2010; Wang et al., 2010), aerosoles (Varga et al., 2013; Karaca et al., 2009), y polvo sahariano (Escudero et al., 2011), entre otros.

El modelo meteorológico elegido para el cálculo de retro-trayectorias es el HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT, datos disponibles en <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>) y la versión para ordenador HYSPLIT Versión 4. Este modelo fue desarrollado por la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)'s Air Resources Laboratory (ARL) (Draxler et al., 1998; Rolph, 2013). Los datos meteorológicos utilizados para calcular las retro-trayectorias cada 6 horas provenían del archivo FNL del National Centre for Environmental Prediction (NECP) o del Global Data Assimilation System (GDAS). En caso de que no existieran datos meteorológicos en el archivo FNL, se utilizaron los datos de GDAS. Ambas bases de datos meteorológicos, si bien tienen diferencias en lo que se refiere a características temporales y espaciales, poseen en común una cobertura total del hemisferio norte, caracterizando las masas de aire de corto, medio y largo alcance.

Los archivos FNL contienen información meteorológica cada 6 horas, una resolución espacial de 191 km y 13 niveles de presión en relación a la información vertical. Los GDAS poseen información meteorológica cada 3 horas, una resolución espacial de aprox. 111 km, y 23 niveles de presión. Para verificar que las trayectorias calculadas no eran diferentes según los datos utilizados, se representaron varias trayectorias para los mismos días con los archivos FNL y GDAS observándose resultados coherentes en cuanto a la dirección de la masa de aire y el porcentaje con ambas bases de datos.

Las retro-trayectorias fueron calculadas de forma sistemática cada dos días para cada uno de los puntos de muestreo seleccionados, además de cada día que se registraba un evento de precipitación en la estación meteorológica automática. Las trayectorias calculadas a las 12 UTC y con un recorrido previo de tres días (72 horas) consisten en 12 puntos finales correspondientes a la ubicación de la masa de aire ubicada a intervalos de 6 horas caracterizados por longitud X, latitud Y y altitud Z.

Las altitudes seleccionadas para calcular las trayectorias fueron representativas de las masas de aire sobre los puntos de muestreo: 3000 m sobre el nivel del mar (snm) en Estany Redon y Skalnate Pleso, 3500 m y 2000 m snm en Gossenköllesee y Lochnagar, respectivamente. Varias retro-trayectorias fueron calculadas a otras altitudes (entre 2500 y 4000 m snm para el Lago Redon, Skalnate Pleso y Gossenköllesee; entre 1500 y 3000 m snm en Lochnagar) observándose que, por lo general, los resultados coincidían con las altitudes seleccionadas.

En este tipo de estudios meteorológicos se genera una gran cantidad de información, debido a lo cual es necesario utilizar técnicas de agrupación o conglomerado, también conocidas como técnicas “cluster”, para simplificar y comprender de una manera más fácil todos los datos generados. Estas técnicas también se utilizan para disminuir la subjetividad de las agrupaciones obtenidas.

El análisis de clusters es una técnica estadística multi-variable que apareció a finales de la década del 1980 como una herramienta para clasificar datos meteorológicos como por ejemplo, trayectorias atmosféricas. En el análisis de clusters solo se utilizan trayectorias completas, por lo que calculamos retro-trayectorias con un recorrido previo de 72 horas para reducir el porcentaje de las incompletas así como la incertidumbre (Jorba et al., 2004; Dorling et al., 1992). El posible error de cálculo asociado a cada masa de aire se minimiza por el gran número de trayectorias obtenidas para cada lugar de muestreo.

En esta tesis se calcularon un total de 1452 retro-trayectorias para los cuatro puntos en los que se estudiaron las muestras de deposición atmosférica. Debido al gran número de trayectorias obtenido para cada lugar (Figura 3.14), siempre por encima de 300 retro-trayectorias, fue necesario encontrar una manera de clasificar las mismas que simplificara los resultados y permitiera detectar relaciones entre las masas de aire y las concentraciones de los compuestos, flujo de partículas, temperatura, etc.

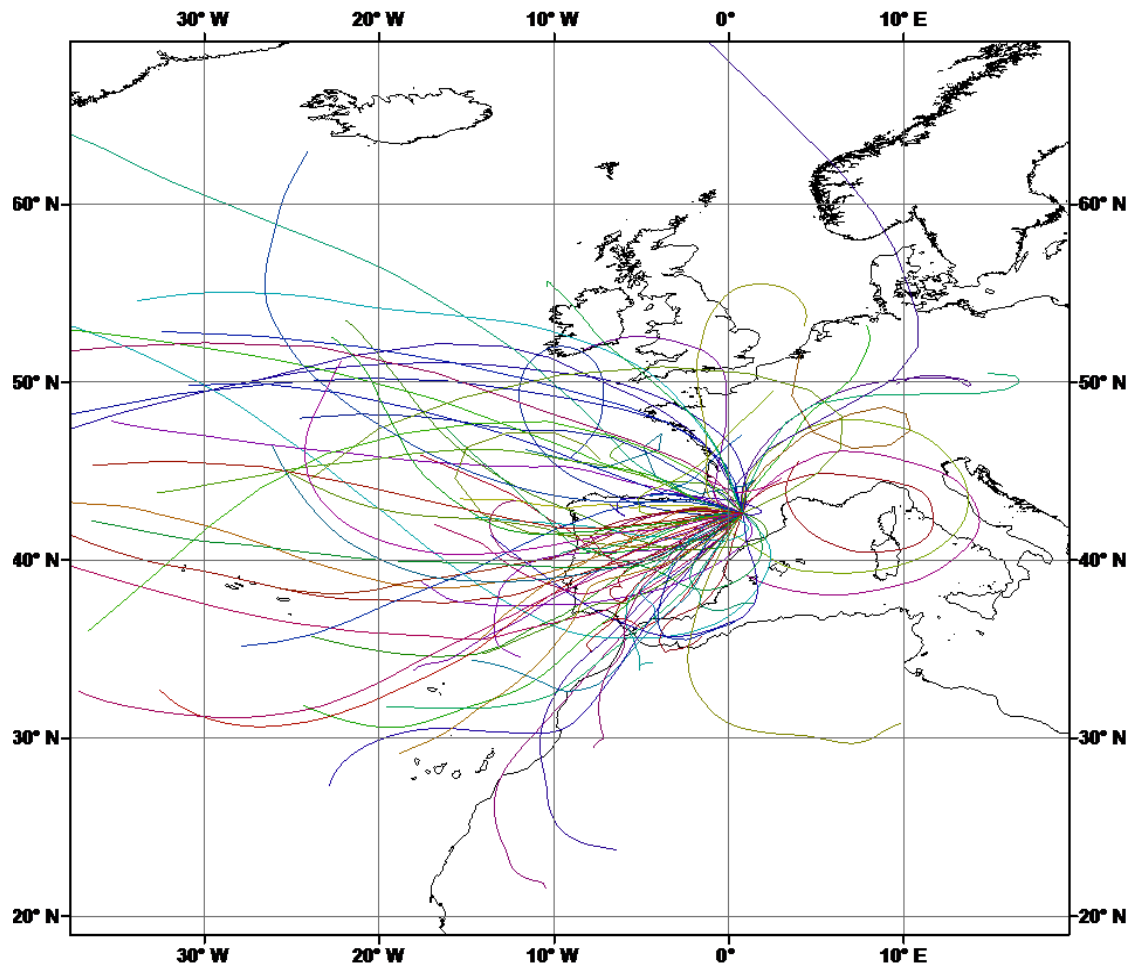


FIGURA 3.14- Retro-trayectorias representadas para el Lago Redon durante los meses cálidos (Mayo-Octubre 2005)

Las retro-trayectorias horizontales se clasificaron de dos maneras diferentes, una de ellas utilizando el software SPSS versión 15.0, realizando las gráficas con Arcmap 9.3 y otra mediante la versión para ordenador de HYSPLIT que nos permite obtener los gráficos de clusters promedios, centro de clusters o centroides. Se escogió la técnica del conglomerado jerárquico debido a que a priori no establece el número de clusters en los que clasificará los datos. El análisis jerárquico comienza separando cada objeto (en este caso retro-trayectoria) en un cluster por sí mismo. En cada etapa del análisis, el criterio es agrupar conglomerados de dos en dos, los más similares, hasta que todos los objetos sean agrupados en un árbol de clasificación completo (dendograma). El criterio básico para

cualquier agrupación es la distancia. Los objetos (trayectorias) que estén cerca uno del otro pertenecerán al mismo conglomerado o cluster, mientras que los que estén lejos pertenecerán a clusters distintos.

El análisis de conglomerados jerárquico es, por tanto, una técnica aglomerativa: partiendo de los elementos muestrales considerados individualmente, va creando grupos hasta llegar a la formación de un único grupo o conglomerado constituido por todos los elementos de la muestra (Jorba et al., 2004; Dorling et al., 1992).

La medida de disimilaridad utilizada fue el cuadrado de la distancia Euclídea calculada para cada par de coordenadas XY (longitud, latitud), apropiada para distancias geográficas. Se eligió el método de Ward para la agrupación debido a que es considerado un método simple y eficiente para interpretar distancias Euclídeas (Cape et al., 2000).

Cuando el método de clusters se aplica a trayectorias, el objetivo es obtener un conjunto de clusters diferentes representando distintas clases de regímenes sinópticos durante la duración de la trayectoria, formando clusters con trayectorias similares. Una clasificación sinóptica, basada en la medida de la dirección del viento por ejemplo, es válida a un tiempo dado y localmente, pero el análisis de clusters para trayectorias incluye la evolución temporal de las masas de aire.

Otra manera de agrupar las retro-trayectorias es a partir del modelo HYSPLIT (versión 4) instalado en el ordenador, para obtener los gráficos de recorrido de los centros de clusters o centroides. El centro del cluster o centroide representa la trayectoria promedio resultante de todas aquellas que han sido consideradas similares y que han sido agrupadas conjuntamente en un mismo grupo. En este caso, al igual que la clasificación por SPSS, se utiliza el algoritmo jerárquico y aglomerado, así como el método de Ward. Posee una herramienta para hacer agrupaciones, que se basa en los cambios de la varianza total entre clusters (TSV: Total Spatial Variance) así como en la varianza entre cada uno de los elementos que los componen (SPVAR: Spatial Variance) (Stunder, 1996). Para cada agrupación de pares de trayectorias se calcula ambos valores, TSV y SPVAR. El procedimiento de agrupación consiste en unir pares de trayectorias o clusters que provoquen el mínimo incremento de ambos valores, manteniendo las uniones que se

Capítulo 3- Análisis de COPs

realicen intactas durante todo el proceso y, por lo tanto, reduciendo el número de trayectorias o clusters en una unidad en cada paso. El proceso finaliza cuando se forma un único cluster en el que se engloba todas las trayectorias iniciales (centro del cluster o centroide) (Hernández-Ceballos et al., 2013).

El número óptimo de clusters se determina después de la agrupación de todas las trayectorias, basándose en la variación porcentual que presenta el índice TSV respecto al número de clusters (Stunder, 1996). En las primeras interacciones el valor del TSV aumenta, luego presenta una meseta de valores durante las agrupaciones intermedias. El proceso termina con un rápido y repentino incremento “punto de quiebra”, que indica que las uniones que se están formando se establecen a partir de elementos que son diferentes entre sí. El paso anterior justo antes que se produzca el incremento del valor de TSV daría el número final de clusters sugiriendo que es el “stopping point”. El número de clusters resultante debería estar entre 3 y 10, mientras que el incremento en el cambio del porcentaje en TSV debería ser de al menos un 30%. El análisis de clusters sugiere uno o varios números de clusters, pero la elección del número final entre todas las posibilidades es subjetiva. En la Figura 3.15 se representan los gráficos de TSV en los que se indica el número de clusters óptimo para cada lugar. Como puede observarse en varios casos el mismo programa nos ofrece más de una posibilidad para clasificar las trayectorias.

Las trayectorias altitudinales fueron clasificadas según su elevación media en trayectorias altas, aquellas que estaban más del 50 % del tiempo por encima de los 1000 metros snm, y en trayectorias bajas, aquellas que estaban por debajo de los 1000 m snm más del 50 % del tiempo.

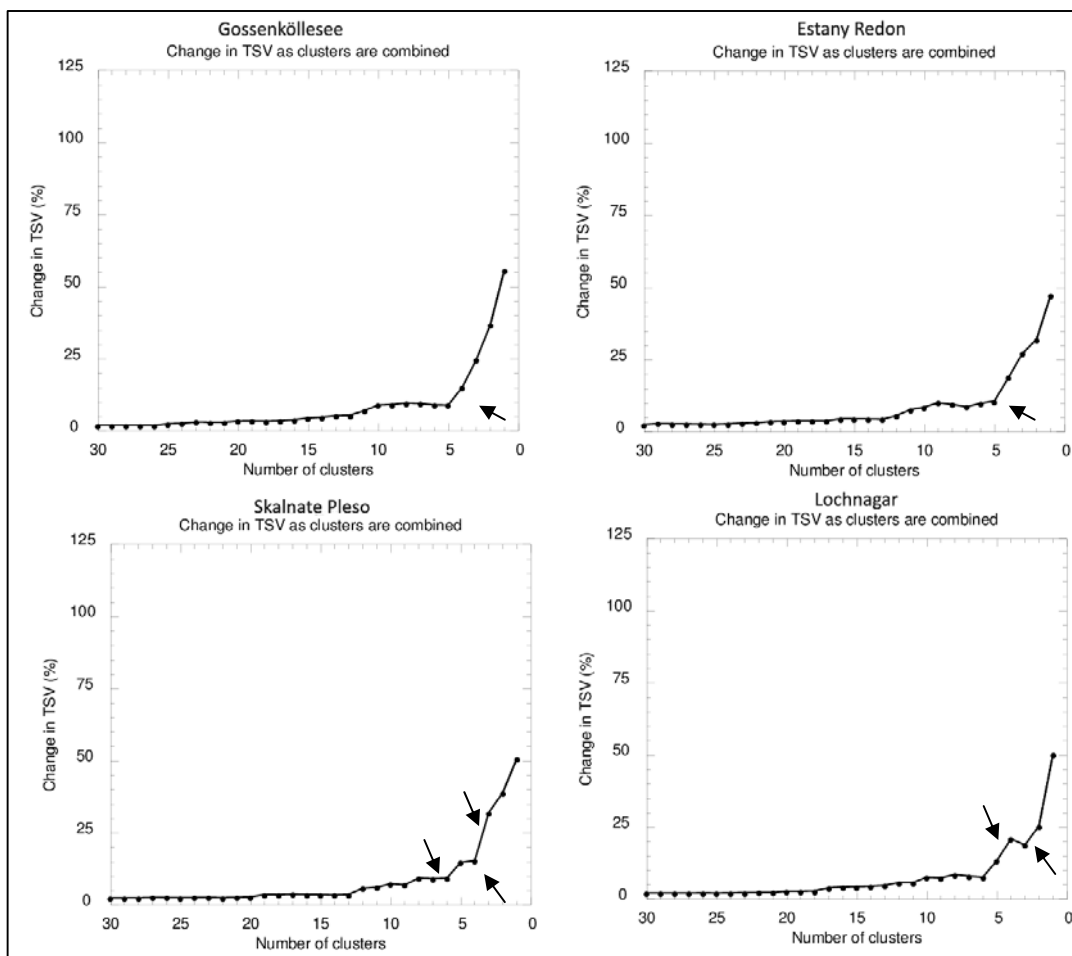


FIGURA 3.15- Variación de la varianza espacial total entre clusters (TSV) durante las últimas 30 etapas para los cuatro lugares de muestreo de deposición atmosférica.

Capítulo 3- Análisis de COPs

Capítulo 4

Resultados

Capítulo 4- Resultados

Los estudios que forman parte de este trabajo de investigación se presentan como un compendio de publicaciones agrupadas en dos bloques temáticos en los que se basarán tanto este capítulo, como la posterior discusión. Estos dos bloques son: 1) desarrollo y optimización de la metodología analítica para el análisis de PBDEs en muestras ambientales de zonas remotas y 2) estudio de distribución de COPs en muestras de nieve y deposición atmosférica en zonas remotas de Europa. Al final del capítulo se ha incluido un apartado donde se describen los resultados del estudio de masas de aire realizado como parte de esta tesis y que se han utilizado para la interpretación de los resultados del bloque dos. Antes de cada artículo se incluye un resumen del mismo en castellano.

Una vez planteados los objetivos de esta tesis, el primer requisito fue establecer la metodología analítica que permitiera analizar los diferentes compuestos orgánicos persistentes seleccionados en las muestras de nieve y deposición atmosférica de zonas remotas. Estudios previos del grupo de trabajo habían desarrollado un método analítico adecuado para el análisis de COPs en muestras acuosas a bajas concentraciones; sin embargo, dichos estudios no habían incluido el análisis de PBDEs, por lo que en este caso era necesario desarrollar u optimizar un método analítico que nos permitiera su determinación en las muestras que se deseaban analizar (Artículo 1). Por otro lado, no se disponía tampoco de un método instrumental capaz de analizar todos los congéneres de PBDE estudiados (de 3 a 10 átomos de bromo) en una sola inyección, con límites de detección lo suficientemente bajos para su determinación en las zonas de estudio (Artículo 2). Una vez establecida la metodología analítica adecuada, se llevó a cabo el análisis de compuestos organohalogenados y PAHs en muestras de la columna de nieve total acumulada a lo largo de un gradiente altitudinal con el fin de establecer la influencia de la temperatura en la distribución de contaminantes y los factores que gobiernan su acumulación (Artículo 3). Esta misma metodología se aplicó para el estudio de los flujos de deposición atmosférica de PBDEs en cuatro zonas remotas estratégicamente ubicadas en Europa, con el objetivo de determinar las tendencias estacionales y geográficas además de

Capítulo 4- Resultados

los factores medioambientales y meteorológicos que determinan los flujos de deposición de estos contaminantes (Artículo 4).

4.1.- Desarrollo y Optimización de la metodología analítica para el análisis de PBDEs

ARTÍCULO 1

Analysis of polybrominated diphenyl ethers in atmospheric deposition and snow samples by solid-phase disk extraction

Roberto Quiroz, Lourdes Arellano, Joan O. Grimalt, Pilar Fernández

Journal of Chromatography A, 1192 (2008), 147-151

La evidencia de la presencia de nuevas sustancias persistentes en zonas alejadas de los focos de contaminación ha generado la necesidad de desarrollar u optimizar métodos de análisis que permitan su determinación a nivel de traza en los distintos compartimientos ambientales de zonas remotas. En el caso de muestras acuosas, la necesidad de recoger volúmenes elevados de muestra para conseguir los límites de detección adecuados requiere el uso de métodos de pre-concentración simples y cuantitativos que se puedan realizar en laboratorios de campo con una infraestructura limitada. Entre estos nuevos contaminantes persistentes se encuentran los PBDEs, para los cuales no existía un método de extracción estándar en muestras acuosas con límites de detección lo suficientemente bajos para todos los congéneres, desde los compuestos con pocos átomos de bromo en la molécula hasta el congénere totalmente bromado.

En este trabajo se evaluó la aplicabilidad de un método de extracción en fase sólida (SPE) usando discos de C18 previamente desarrollado y validado para otras familias de COPs, para la determinación de PBDEs en muestras de deposición atmosférica y de nieve de zonas remotas de alta montaña. Se investigó la eficiencia del método para la extracción de los congéneres de PBDEs de 3 a 7 átomos de bromo, así como la influencia de factores como el volumen de muestra, concentración de los analitos o el tiempo de almacenamiento de los discos, sobre la recuperación de los distintos congéneres investigados.

La metodología utilizada (tal como se describe en la sección 3.3) consistía en la filtración de la muestra acuosa a través de un filtro de fibra de vidrio seguida por una

Capítulo 4- Resultados

extracción en fase sólida con discos de C18 de los compuestos presentes en la fase disuelta. A continuación se eluyen los compuestos adsorbidos en los discos C18 con distintas mezclas de solventes y los extractos se someten a varias etapas de purificación hasta la obtención de la fracción correspondiente. La identificación y cuantificación se realizó mediante un GC-MS en modo NCI.

Para optimizar la metodología se eligieron condiciones similares a las utilizadas para otros compuestos en muestras acuosas de lugares remotos. Como parte de la tesis doctoral de R. Quiroz se evaluó la influencia del volumen de muestra y la concentración sobre la eficacia de adsorción de los compuestos en los discos C18. Los resultados obtenidos en estos ensayos indicaron que las recuperaciones de todos los PBDEs estudiados no mostraban diferencias significativas entre las concentraciones y volúmenes de muestra evaluados, por lo que los ensayos posteriores se realizaron con muestras de 1L y concentraciones de 15 pgL^{-1} . Como parte de esta tesis se completó el estudio de la metodología analítica descrita evaluando la influencia del tiempo de almacenamiento de los discos C18 a -20°C sobre las recuperaciones de los PBDEs. Por ello se evaluaron los siguientes períodos de tiempo: 0, 14, 21 y 28 días.

Los resultados obtenidos en estos ensayos no mostraron diferencias significativas en las eficiencias de extracción de PBDEs para los discos C18 almacenados hasta 21 días a -20°C . El método de análisis optimizado permitió obtener eficiencias de extracción en el intervalo de 70-110% con desviaciones estándares relativas entre el 8 y el 20%.

Finalmente y dentro de los estudios realizados en esta tesis doctoral, se evaluó el efecto de la matriz en la determinación de estos compuestos, así como los límites de detección y cuantificación del método. Para ello se aplicó el método desarrollado en muestras reales de deposición atmosférica y nieve de zonas remotas. El análisis de estas muestras indicó la presencia de estos compuestos en concentraciones que variaban entre 5,2-56 pgL^{-1} y 41-46 pgL^{-1} , en deposición atmosférica y nieve, respectivamente, en ambos casos por encima del límite de detección del método (MDL), que varió entre 2,1 y 10 pgL^{-1} para la mayoría de los congéneres.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Chromatography A

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

Analysis of polybrominated diphenyl ethers in atmospheric deposition and snow samples by solid-phase disk extraction[☆]

Roberto Quiroz, Lourdes Arellano, Joan O. Grimalt, Pilar Fernández*

Department of Environmental Chemistry, Institute of Chemical and Environmental Research (CSIC), Jordi Girona 18–26, 08034 Barcelona, Catalonia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 December 2007

Received in revised form 5 March 2008

Accepted 13 March 2008

Available online 20 March 2008

Keywords:

PBDEs

Solid-phase extraction

Atmospheric deposition

Snow

Remote sites

ABSTRACT

An extraction method for the quantitative analysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in aqueous samples has been evaluated. The analytical methodology includes the sample filtration through glass fiber filter and subsequent extraction of dissolved phase compounds by C18 solid-phase disk extraction. Dependence of extraction efficiency on factors such as pollutant concentrations, sample volume, and stability during storage has been investigated. Mean extraction efficiencies of 97% for total PBDEs (13 tri- to heptabrominated congeners at spiking levels in the range of 15–90 pg) with a RSD between 9 and 20% were achieved. Higher recoveries were observed for the more volatile PBDEs (112%) in relation to more brominated congeners (88%). The developed methodology was successfully applied to the analysis of these compounds in atmospheric deposition and snow samples from remote sites in Europe with method detection and quantitation limits in the range of 2.1–10 pg L⁻¹ for almost all congeners, which allow the determination of PBDEs in remote areas with levels in the range of low to medium pg L⁻¹ for ΣPBDEs.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are a group of chemical additives extensively used as flame retardants in polymeric materials ranging from textiles to electronic devices [1]. These compounds have been detected in biotic and abiotic samples from around the globe [1,2] and can now be considered as ubiquitous in the environment as a result of their persistence. Similar to polychlorinated biphenyls (PCBs), PBDEs are resistant to chemical and biological degradation, they are hydrophobic and range from semivolatile to nonvolatile congeners (BDE 209) [3], showing a potential for long range transport, mainly through the atmosphere. There are three commercial formulations of PBDEs, which differ in the degree of bromination: Penta-BDE (mainly BDE 47 and 99), Octa-BDE (mainly BDE 183 and 153) and Deca-BDE (BDE 209) [4]. Recently, commercial formulations of Penta-BDE and Octa-BDE were added to the list of compounds to be controlled under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) and banned for the European Union Market (2003/11/EC).

The atmosphere is considered as the most important media for the transport of POPs from source regions to remote areas over a relatively short time periods [5]. In the last years, different studies

have highlighted the occurrence of PBDEs in atmospheric samples from Europe [6–8], USA [9,10], and China [11], and their long range transport [2,12–17]. Wet deposition (rain and snow) represents the main process responsible of the accumulation of POPs in remote areas [18]. Both precipitation forms are effective at scavenging pollutants from the atmosphere [18,19]. Thus, in order to gather information on the transport processes and deposition pathways of PBDEs in remote areas, it is necessary to measure their levels and composition in atmospheric deposition samples. This constitutes an analytical challenge, due to the low concentrations of these hydrophobic compounds in aqueous samples, which will require large water volumes to ensure low detection limits.

Despite the increasing number of papers reporting levels of these compounds in different environmental compartments in the last decade, no standard analytical methods have been established for their determination. In the case of aqueous samples, a variety of different approaches have been reported in the recent years [20], including liquid–liquid extraction [21], the use of semipermeable membrane devices [22], solid-phase microextraction (SPME) [23], and stir bar sorptive extraction [24]; however, all these reported methodologies have been applied to the analysis of these compounds in human biological samples [25,26] or water samples from highly contaminated sites. Methods based on solid-phase extraction (SPE) have also been published for the analysis of these compounds in surface and groundwater [27], human milk [28], and serum samples [29]. Only Polo et al. [23] develop a methodology suitable for their analysis in water samples at low level based on SPME, with recoveries >87% and RSDs <19%, however, the method is

[☆] Presented at the 7th Meeting of the Spanish Society of Chromatography and Related Techniques, Granada, Spain, 17–19 October 2007.

* Corresponding author. Tel.: +34 93 400 61 22; fax: +34 93 204 59 04.

E-mail address: pfrqam@iqab.csic.es (P. Fernández).

limited to the analysis of tri- to pentaBDEs congeners, since higher brominated compounds could not be recovered.

The low concentration of PBDEs and other POPs in atmospheric deposition samples in remote areas and the special conditions of the sampling sites require the application of a simple and efficient preconcentration system that could be done in the field with limited laboratory facilities.

Due to the similar physico-chemical properties between PBDEs and POPs, a good approach could be to validate extraction procedures previously established for the analysis of POPs in similar samples [20]. In this context, we evaluated the applicability of a SPE method developed and validated for the analysis of POPs in atmospheric deposition and snow samples from remote mountain regions [30,31], for the extraction of PBDEs. We investigated the extraction efficiency of PBDEs congeners ranging from three to seven bromine atoms, and how it was influenced by factors such as analyte concentration, extracted water volume and stability of the compounds adsorbed on C18 disks during storage. Finally, the method has been applied to the analysis of real water samples including bulk atmospheric deposition and snow from remote sites in Europe.

2. Experimental

2.1. Chemicals

All solvents were of residue analysis grade (VWR, Darmstadt, Germany). Anhydrous sodium sulfate (analytical-reagent grade, VWR) and alumina were cleaned by Soxhlet extraction with dichloromethane–hexane (1:1, v/v, 24 h) and activated before use by overnight heating at 450 and 120 °C, respectively.

Glass fiber filters (47 mm diameter, 1 mm, GF/B, Whatman, Maidstone, UK) were kiln-fired at 400 °C for 12 h, weighed and wrapped with aluminum foil until use. Empore C18 extraction disks (47 mm diameter, 0.5 mm thickness) were obtained from 3M Co. (St. Paul, MN, USA).

Analytical Standard Solution EO-5103 (Cambridge Isotope Labs., Cambridge, MA, USA) containing 14 PBDEs congeners (PBDE 17, 28, 47, 66, 71, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 190 and 209) were used for spiking studies and calibration curves. Surrogate standard PCB 209 was purchased from Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany).

2.2. Procedure

A series of spiked PBDEs samples were prepared by adding the corresponding volume of the standard mixture of PBDEs dissolved in methanol to Milli-Q water (Millipore, Bedford, MA, USA). Then, they were allowed to stand at room temperature and darkness for 24 h prior to extraction. Different sample volumes (1, 4, and 6 L), C18 disk storage times (0, 14, 21, and 28 days) and PBDE levels (15 and 30 $\mu\text{g L}^{-1}$) were evaluated.

Water extraction was carried out with a Millipore filtration system. The solid-phase disk was cleaned by elution with 10 mL of dichloromethane–cyclohexane (1:1) and conditioned with 10 mL of methanol for 3 min. After this step, the vacuum was connected and water samples were passed through SPE disks at 30 mL min^{-1} extraction speed. Later, the vacuum was held for a few minutes in order to remove all water. C18 extraction disks were wrapped in aluminum foil and stored at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ until their analysis. PBDEs were recovered from the membrane extraction disk by subsequent elution with methanol (5 mL), cyclohexane (5 mL) and dichloromethane (5 mL) as described elsewhere [30]. The eluted compounds were mixed and dried over anhydrous sodium sulphate. Extracts were vacuum-evaporated until almost dryness and

further purified by adsorption chromatography with aluminum oxide as describe in [32]. The fractions were vacuum-evaporated to 1 mL and transferred to vials by a gentle stream of nitrogen.

The described method has been applied to the analysis of bulk atmospheric deposition and snow samples collected in remote mountain sites from Europe, namely Lochnagar (Scotland, UK), Tatra Mountains (Slovakia) and Tyrolean Alps (Austria). In the case of snow, samples were left to melt at room temperature before their extraction. Prior to SPE extraction, PCB 209 was added as a surrogate standard and samples were filtered through glass fiber filters for the removal of particulate matter.

A series of field and analytical blanks were performed in parallel with the spiking studies and sample analysis.

2.3. Instrumental analysis

The quantitative determination of PBDEs was carried out by gas chromatography (GC, Agilent Technologies 6890A) coupled to mass spectrometry (MS, Agilent 5973N, Palo Alto, USA) in negative ion chemical ionization (NICI) and selective ion recording modes. 2 μL of each fraction were injected in splitless mode (1.5 min splitless time) to a 30 m \times 0.25 mm I.D. DB-5 column (J&W Scientific, Folsom, CA, USA) coated with 5% diphenyl–polydimethylsiloxane (film thickness 0.25 μm). Helium was used as carrier gas at a flow of 1.0 mL min^{-1} . Ammonia was used as reagent gas at a flow of 1.75 mL min^{-1} . Injector, transfer line and ion source temperature were 250, 280 and 150 °C, respectively. The oven temperature program started at 90 °C (held for 2 min) to 140 °C at 20 °C min^{-1} , then to 200 °C (held for 13 min) at 4 °C min^{-1} , and finally to 310 °C (held for 10 min) at 4 °C min^{-1} . The quantification was performed by external standard method. m/z 79 and 81 ions were used for the quantitation and confirmation of the different PBDEs congeners and m/z 464 and 498 for the PCB 209 recovery in real samples.

3. Results and discussion

3.1. Extraction efficiency

We investigated the effect of pollutant concentration, sample volume and storage time on the extraction efficiencies of PBDEs. Taking into account that the described methodology will be applied to the analysis of aqueous samples from remote sites, conditions in spiking and recovery studies were selected as similar as possible to those anticipated in these types of samples. Therefore, low spiked PBDE levels were evaluated, 15 and 30 $\mu\text{g L}^{-1}$, which are in the range of concentrations typically found in these sites. In addition, the analysis of these compounds in remote sites requires large sample volumes in order to achieve low method detection limits. Generally, water volumes of monthly atmospheric deposition vary from 1 to 5 L depending on seasonal precipitation [33]; in the case of snow, samples volumes up to 10 L have been reported [34]. Based on that, three water volumes (1, 4, and 6 L) were selected for evaluating their influence on the extraction efficiency of PBDEs. Finally, the objective of the study was to get a reliable and simple extraction method of these compounds that could be done in the field. Due to the special conditions of the sampling sites, the time lag between sampling and analysis could vary from a day to more than a month, therefore, stability of PBDEs in the extraction disks has been evaluated at four different storages times at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$: 0, 14, 21, and 28 days.

The relative extraction yields (%) obtained from the spiking studies with the different conditions described above are represented in Figs. 1–3, as the percentage of recovery calculated by the ratio

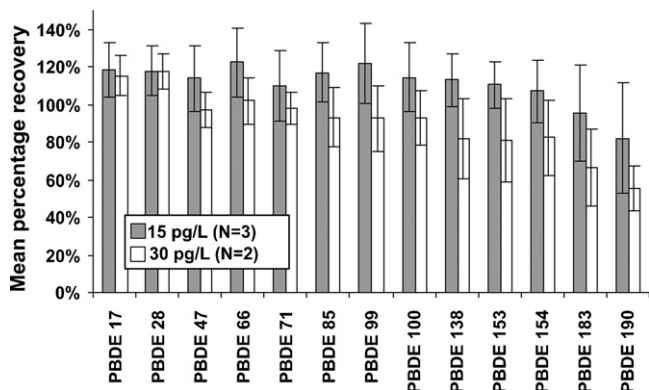


Fig. 1. Effect of PBDE concentration in the extraction efficiency (expressed as % of recovery of different PBDE congeners). Sample volume of 1 L and 0 days of storage time. Error bars correspond to one standard deviation.

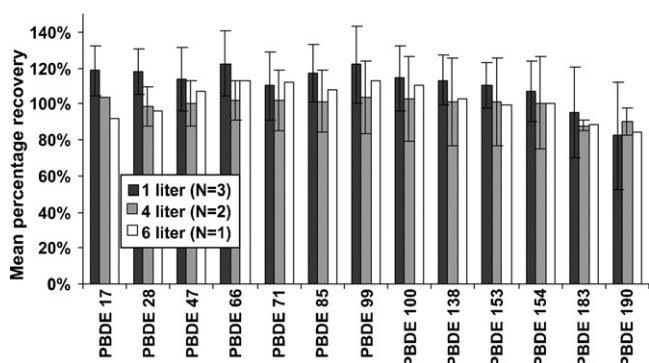


Fig. 2. Effect of sample volume on the extraction efficiency of PBDEs. 15 pg L⁻¹ of spiked level and 0 days of storage time. Error bars correspond to one standard deviation.

between peak area in the spiked sample to peak area in the spiking mixture analyzed at the same conditions.

PBDE extraction efficiencies did not differ significantly between the two pollutant concentrations studied (Fig. 1). Although the recoveries of the more brominated congeners are slightly lower at 30 pg L⁻¹ than at 15 pg L⁻¹, the differences cannot be considered significant since these compounds also showed the highest RSD (25–30%). However, if PBDEs congeners are grouped by the number of bromine atoms in the molecule, we could observe lower recoveries for hexa and heptabrominated compounds in relation to tri-, tetra- and pentabDEs. These differences are statistically significant for the two concentrations evaluated (*t*-test, *p* < 0.001). Similar

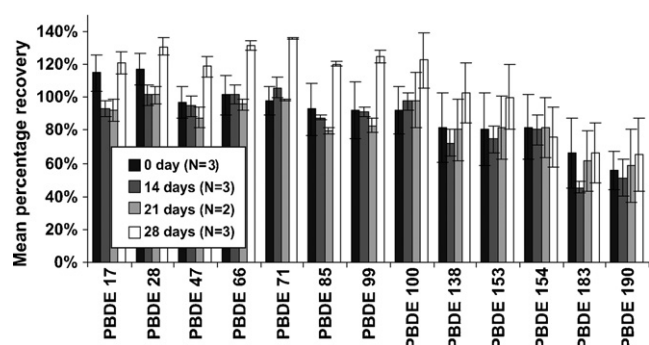


Fig. 3. Extraction efficiencies of PBDEs congeners after different storage times (sample volume of 1 L and spiked level of 15 pg L⁻¹). Error bars correspond to one standard deviation.

Table 1

Mean and relative standard deviation of the recoveries (%) of PBDEs congeners using the extraction method described in this study (*n* = 20)

	No. bromine atoms	Mean (%)	RSD (%)
BDE 17	3	105	8.8
BDE 28	3	109	9.3
BDE 47	4	103	11.4
BDE 66	4	110	10.4
BDE 71	4	110	10.7
BDE 85	5	101	12.2
BDE 99	5	105	14.4
BDE 100	5	106	15.8
BDE 138	6	93.6	20.4
BDE 153	6	92.7	21.4
BDE 154	6	89.9	20.3
BDE 183	7	73.2	20.9
BDE 190	7	69.8	25.0

results have been reported by Polo et al. [23] who observed lower recoveries of the more brominated PBDEs using SPME method at spiking levels of ng L⁻¹ levels. In any case, quantitative recoveries were achieved, in the order of 110 ± 19% considering all congeners. As 15 pg L⁻¹ of spiking level seems to give better yields, we used this concentration in the following recovery studies.

Fig. 2 represents the extraction efficiencies (%) of PBDEs for different water volumes. As it can be observed, this factor did not have any influence in the extraction efficiencies of these compounds up to 6 L, with mean recoveries of 106 ± 18% for all congeners at all studied volumes.

Finally, we evaluated the stability of PBDEs adsorbed on the C18 extraction disks during their transport to the laboratory and storage before their elution and analytical determination (Fig. 3). In general, we did not observe significant differences in the extraction efficiencies of PBDEs up to 21 days of disk storage at -20 °C, with similar values from tri- to hexabrominated congeners, and slightly lower percentages for heptaBDEs. Samples analyzed after 28 days of storage showed consistent higher recoveries for some PBDEs congeners, specially the more volatile less brominated compounds. A possible explanation for that could be the degradation of the heavier congeners to less brominated PBDE [35,36], although we did not observe lower recoveries of hepta-BDE in 28 days samples in relation with the other time periods. Sample contamination

Table 2

Method detection (MDL) and quantitation (MDQ) limits calculated from real samples. Levels of PBDEs in snow and bulk atmospheric deposition samples using this extraction method are shown for comparison.

	Snowpack ¹ (pg L ⁻¹)	Atmospheric deposition ² (pg L ⁻¹)	MDL (pg L ⁻¹) ³	MQL (pg L ⁻¹) ³
BDE 17	n.d.	46	4.7	14
BDE 28	n.d.	41	5.4	16
BDE 47	7.0–38	47	2.1	6.3
BDE 66	n.d.	n.q.	27 (1.8)	81 (5.4)
BDE 71	n.d.	n.d.	2.1	6.3
BDE 85	n.d.	n.d.	0.60	1.8
BDE 99	n.q. –56	45	7.8	23
BDE 100	5.2–9.0 ⁴	n.d.	3.6	11
BDE 138	n.d.	n.d.	1.1	3.3
BDE 153	n.d. –19	n.d.	4.6	14
BDE 154	n.d.	n.d.	0.93	2.8
BDE 183	n.d. –12 ⁴	n.d.	6.3	19
BDE 190	n.d.	n.d.	0.63	1.9

¹ Concentration range in snowpack from the Alps (1100 m asl, sample volume 6–7 L) and Tatra Mts. (1840 masl, sample volume 10 L). ² From Lochnagar (Scotland, August 2004, sample volume 4 L). ³ Average of 5 real samples, and referred to 1 L water volume. For those compounds not detected in the samples, instrumental detection and quantification limits calculated from calibration curves are reported, these values are indicated in italics. ⁴ Values above MQL in terms of pg of PBDEs. n.d., below detection limit. n.q., below quantitation limit.

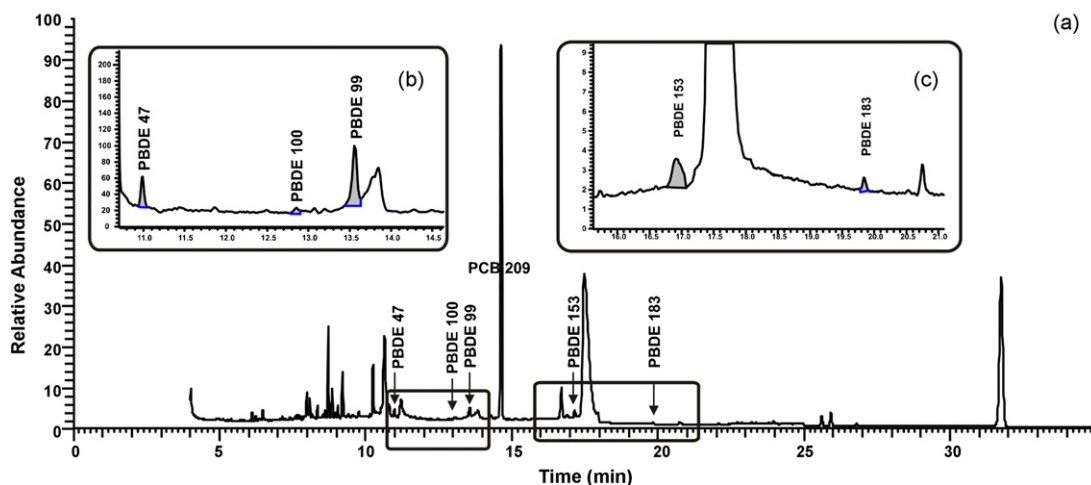


Fig. 4. GC-NICI-MS chromatogram of PBDEs detected in snow sample from the Tatra Mountains (1870 m above sea level). (a) Total ion chromatogram. (b, c) Mass chromatograms m/z 79 and 81.

during storage and/or sample processing in this particular case could also explain these results. In any case, good recoveries have been obtained for all congeners after 3 weeks with mean values of $95 \pm 22\%$.

Table 1 summarizes the mean and standard deviations of the extraction efficiencies of PBDEs for each congener (pooling data for all studied conditions, which cover up to 6 L of water volume, 28 days of storage at -20°C , and from 15 to 90 μg of PBDEs). In general, results from all experiments exhibit the same trend, a decrease in the extraction efficiency and an increase of variability (higher standard deviation, RSD) with the number of bromine atoms in the molecule. From tri- to hexabrominated compounds, the extraction efficiencies are high, in the range of 90 ± 20 to $109 \pm 9\%$, whereas lower percentages and higher relative standard deviations (RSD) have been detected for more brominated compounds, although they can be considered acceptable ($70 \pm 25\%$ and $73 \pm 21\%$ for the PBDE190 and PBDE183, respectively). These differences between PBDE congeners could be explained by their physicochemical properties. Highly brominated PBDEs are more hydrophobic, thus their adsorption/desorption from C18 disks would be less efficient than that of the less brominated compounds. These could be easily solved without modifying the original methodology, just adding a suitable heavier PBDE as a surrogate standard.

In any case, quantitative recoveries have been achieved using the described methodology, demonstrating an efficient extraction of these compounds from aqueous samples at low levels.

3.2. Method detection and quantitation limits and sample analysis

Method detection and quantitation limits (MDLs and MQLs, respectively) have been established from the analysis of five snow and bulk atmospheric deposition samples from remote sites. The reported limits correspond to signal-to-noise ratios of 3 (MDL) and 9 (MQL), close to the chromatographic peak for each compound. These values refer to the analysis of water volumes of 1 L. For those PBDEs not present in the samples, an instrumental detection limit (LD) was estimated from the calibration curve. MDL and MQL are at low pg L^{-1} level for all evaluated congeners (Table 2), but BDE 66. High background noise level in the m/z 79 and 81 chromatograms close to the retention time of this congener in snow samples has led to MDL substantially higher in relation to the instrumental LD, which could make the analysis of this compound in low level sam-

ples difficult. However, this limitation is more related to this type of samples than to the applied extraction methodology. Higher MDL values ($7.5\text{--}190 \text{ pg L}^{-1}$) have been reported by Polo et al. [23] using a SPME-based method at spiking level of ng L^{-1} , or Pepich et al. [27] who reported MDLs between 25 and 140 ng L^{-1} and a lowest concentration minimum reporting levels (LCMRLs, according to [37]) up to $120\text{--}1100 \text{ ng L}^{-1}$ for the analysis of PBDEs in water samples by SPE, which are more than 3 orders of magnitude higher than MDLs obtained with the described methodology.

Comparison of MDL and MQL with levels of PBDEs detected in real samples shows that these limits are sufficient for the analysis of trace PBDEs in water samples from remote sites.

Fig. 4 shows the GC-MS-NICI chromatogram obtained from a snow sample from Tatra Mts., whereas Table 2 summarizes the levels of PBDEs measured in these samples. Method blanks analyzed in parallel with these samples did not show any interference with the analytes of interest.

The most abundant compounds in both sample types were BDE 99 and 47, which constitute the main components of the pentaBDE commercial formulations [4] and are the major and more frequently PBDE congeners detected in the environment [8,9].

In addition to these congeners, atmospheric deposition samples showed a PBDEs profile enriched in the more volatile low molecular weight compounds (tri and tetra-brominated compounds), whereas snowpack is characterized by the more brominated compounds (BDE 99 and 100). These two distinctive profiles between snow and bulk atmospheric deposition have also been detected for PCBs. Bulk atmospheric deposition shows a PCB congener distribution dominated by low molecular weight compounds [33], whereas different profiles have been found in snowpacks, from higher proportion of less volatile compounds to the opposite [31]. These differences could be reflecting different scavenging mechanisms of atmospheric contaminants between these two precipitation forms. It has been reported that due to their high porosity, falling snowflakes are more effective at scavenging atmospheric particles than rain [19], which will result in a PBDE profile enriched in the more brominated congeners, mainly associated to atmospheric particulate matter [9].

4. Conclusions

SPE represents a fast, simple and quantitative extraction method for the analysis of PBDEs in water samples at low pg L^{-1} level, with RSDs of the replicate analysis lying between 8 and 20%, and

extraction efficiencies of 70–110%. Lower recoveries and higher RSD correspond to the higher brominated compounds, which can be solved using a suitable surrogate standard.

MDLs and MQLs in the range of 2.1–10 pg L⁻¹ can be achieved for almost all congeners, which allow the determination of PBDEs in remote areas with limited instrumentation.

References

- [1] C.A. de Wit, *Chemosphere* 46 (2002) 583.
- [2] M.G. Ikononou, S. Rayner, R.F. Addison, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1886.
- [3] S.A. Tittlemier, T. Halldorson, G.A. Stern, G.T. Tomy, *Environ. Toxicol. Chem.* 21 (2002) 1804.
- [4] M.J. LaGuardia, R.C. Hale, E. Harvey, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6247.
- [5] A. Beyer, F. Wania, T. Gouin, D. Mackay, M. Matthies, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 766.
- [6] R.G.M. Lee, G.O. Thomas, K.C. Jones, *Organohalog. Compds.* 58 (2002) 193.
- [7] F.M. Jaward, S.N. Meijer, E. Steinnes, G.O. Thomas, K.C. Jones, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 2523.
- [8] S. Harrad, S. Hunter, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 4548.
- [9] E. Hoh, R.A. Hites, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7794.
- [10] T. Gouin, G.O. Thomas, C. Chaemfa, T. Harner, D. Mackay, K.C. Jones, *Chemosphere* 64 (2006) 256.
- [11] L.G. Chen, B.X. Mai, X.H. Bi, S.J. Chen, X.M. Wang, Y. Ran, X.J. Luo, G.Y. Sheng, J.M. Fu, E.Y. Zeng, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1190.
- [12] M. Bartrons, J.O. Grimalt, J. Catalan, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6137.
- [13] E. Gallego, J.O. Grimalt, M. Bartrons, J.F. Lopez, L. Camarero, J. Catalan, E. Stuchlik, R. Battarbee, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 2196.
- [14] I. Vives, J.O. Grimalt, S. Lacorte, M. Guillamon, D. Barcelo, B.O. Rosseland, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 2338.
- [15] K.S. Betts, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 189A.
- [16] X.-M. Wang, X. Ding, B.-X. Mai, Z.-Q. Xie, C.-H. Xiang, L.-G. Sun, G.-Y. Sheng, J.-M. Fu, E.Y. Zeng, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7803.
- [17] A.F.H. Ter Schure, P. Larsson, C. Agrell, J.P. Boon, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 1282.
- [18] F. Wania, D. Mackay, J.T. Hoff, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 195.
- [19] T.P. Franz, S.J. Eisenreich, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1771.
- [20] A. Covaci, S. Voorspoels, L. Ramos, H. Neels, R. Blust, *J. Chromatogr. A* 1153 (2007) 145.
- [21] K. Hayakawa, H. Takatsuki, I. Watanabe, S.-I. Sakai, *Chemosphere* 57 (2004) 343.
- [22] V. Yusa, A. Pastor, M. de la Guardia, *Anal. Chim. Acta* 565 (2006) 103.
- [23] M. Polo, G. Gómez-Noya, J.B. Quintana, M. Llompart, C. Garcia-Jares, R. Cela, *Anal. Chem.* 76 (2004) 1054.
- [24] J. Llorca-Porcel, G. Martinez-Sanchez, B. Alvarez, M.A. Cobollo, I. Valor, *Anal. Chim. Acta* 569 (2006) 113.
- [25] P.O. Darnerud, S. Atuma, M. Aune, S. Cnattingius, M.L. Wernroth, A. Wicklund-Glynn, *Organohalog. Compds.* 35 (1998) 411.
- [26] S. Ohta, D. Ishizuka, H. Nishimura, T. Nakao, O. Aozasa, Y. Shimidzu, F. Ochiai, T. Kida, M. Nishi, H. Miyata, *Chemosphere* 46 (2002) 689.
- [27] B.V. Pepich, B. Prakash, M.M. Domino, T.A. Dattilio, D.J. Munch, E.K. Price, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 4996.
- [28] C. Thomsen, H. Leknes, E. Lundanes, G. Becher, *J. Anal. Toxicol.* 26 (2002) 129.
- [29] C. Thomsen, E. Lundanes, G. Becher, *J. Separat. Sci.* 24 (2001) 282.
- [30] G. Carrera, P. Fernández, R. Vilanova, J.O. Grimalt, *J. Chromatogr.* 823 (1998) 189.
- [31] G. Carrera, P. Fernández, R.M. Vilanova, J.O. Grimalt, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 245.
- [32] P. Fernández, R.M. Vilanova, J.O. Grimalt, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3716.
- [33] G. Carrera, P. Fernández, J.O. Grimalt, M. Ventura, L. Camarero, J. Catalán, U. Nickus, H. Thies, R. Psenner, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2587.
- [34] S. Usenko, K.J. Hageman, D.W. Schmedding, G.R. Wilson, S.L. Simonich, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6006.
- [35] K. Nose, S. Hashimoto, S. Takahashi, Y. Noma, S.-I. Sakai, *Chemosphere* 68 (2007) 120.
- [36] S. Rayne, P. Wan, M. Ikononou, *Environ. Int.* 32 (2006) 575.
- [37] Statistical protocol for the determination of single-laboratory lowest concentration minimum reporting level (LCMRL) and validation of laboratory performance at or below the minimum reporting level (MRL), US Environmental Protection Agency (EPA) Office of Groundwater and Drinking Water, 2005; <http://www.epa.gov/safewater/methods/sourcalt.html>.

ARTICULO 2

Analysis of whole congener mixtures of polybromodiphenyl ethers by gas chromatography-mass spectrometry in both environmental and biological samples at femtogram levels

Esther Vizcaino, Lourdes Arellano, Pilar Fernández, Joan O. Grimalt

Journal of Chromatography A, 1216 (2009), 5045-5051

La puesta a punto de un método instrumental sensible y selectivo que nos permita, en una sola inyección, la determinación de 14 congéneres de PBDEs (de 3 a 10 átomos de bromo) es imprescindible para analizar muestras únicas con niveles muy bajos, como es el caso de las muestras biológicas o de nieve de alta montaña.

El estudio realizado tenía como objetivo establecer un método de determinación cuantitativa de PBDEs mediante cromatografía de gases (GC) acoplada a espectrometría de masas (MS) en el modo de ionización química negativa que permitiera su detección a nivel de los femtogramos. Para ello se evaluaron diferentes sistemas de inyección de GC y parámetros de la fuente de MS con el fin de mejorar la respuesta de todos los congéneres estudiados, evitando la degradación térmica y la discriminación.

El estudio se llevó a cabo con un GC-MS Trace DSQ Thermo Electron (Austin, TX, USA) equipado con una columna capilar corta de 15 m, de sílice fundida SGE-BPX5 MS con un diámetro interno de 0,25 mm y 0,10 μm de espesor de fase, la cual contiene 5 % de fenil polisilfenileno-siloxano. El uso de columnas cortas y de poco espesor permite reducir el tiempo de retención disminuyendo la degradación de los compuestos por exposición a altas temperaturas. Los sistemas de inyección evaluados y, en su caso, optimizados fueron: inyección en splitless (como parte de esta tesis), vaporización a temperatura programada (PTV) y una modificación de PTV simulando inyección on-column (estos dos últimos realizados por E. Vizcaino como parte de su tesis doctoral). Los valores óptimos de los parámetros estudiados fueron seleccionados en base a la respuesta máxima y la forma del pico cromatográfico de los congéneres estudiados. Los parámetros optimizados variaron en función del sistema de inyección, en el caso concreto de inyección splitless, se

Capítulo 4- Resultados

estudió la influencia de la temperatura del inyector (en el rango de 270-325°C), tiempo de splitless (0,8-4 min) y presión de entrada (0-400 kPa). En todos los casos, el volumen de inyección fue de 2 µL de solución estándar, los análisis se realizaron por triplicado y el sistema de detección utilizado fue MS NICI en modo full scan. El gradiente de temperatura del horno fue programado como se describe en el apartado 3.4.3. La cuantificación de las muestras se realizó en modo SIM utilizando los iones para los distintos congéneres representados en la Tabla 2 del artículo 2 (o Tabla 3.3 de esta tesis).

El estudio realizado por Vizcaíno E. estableció las condiciones óptimas para el sistema de inyección PTV (tiempo de splitless 1,5 min, temperatura final 325°C y presión de 200 kPa) con una degradación del BDE 209 por debajo del 8 % de la concentración total del analito en muestras biológicas. Por otro lado, el método de inyección splitless con la temperatura del inyector a 300°C, el tiempo de splitless a 4 min y una presión de 200 kPa fue el que mostró mejores resultados en cuanto a intensidad de la señal y límites de detección de los distintos congéneres de PBDEs en muestras de nieve.

En cuanto a la optimización del sistema de espectrometría de masas, se observó que la energía de ionización y la temperatura de la fuente de ionización eran los parámetros que más influían en la abundancia del fragmento $[M-H_xBr_y]^-$. Las condiciones que proporcionaban mejores resultados fueron 70 eV, temperatura de la fuente de 200°C y presión del gas reactivo de 3 mLmin⁻¹. El límite de detección del método (MDL) varía de 1,5 a 15 pgL⁻¹ para la mayoría de los congéneres con ambos sistemas de inyección, lo cual permite la determinación de las concentraciones de PBDEs en las muestras de nieve, incluido el BDE 209.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Chromatography A

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

Analysis of whole congener mixtures of polybromodiphenyl ethers by gas chromatography–mass spectrometry in both environmental and biological samples at femtogram levels[☆]

Esther Vizcaino, Lourdes Arellano, Pilar Fernandez, Joan O. Grimalt*

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 December 2008

Received in revised form 14 April 2009

Accepted 15 April 2009

Available online 22 April 2009

Keywords:

Polybromodiphenyl ethers

Snow

Human serum

Gas chromatography coupled to chemical

ionization negative ion mass spectrometry

Programmable temperature vaporization

injection

ABSTRACT

A sensitive and selective method for the determination of the whole congener distribution of polybromodiphenyl ethers in environmental and biological samples in one single instrumental run is described. The method is based on gas chromatography coupled to low-resolution mass spectrometry in negative ion chemical ionization mode. It allows determination of these compounds at concentration levels lower than 10^{-14} g. A programmed temperature vaporization injector has been used to ensure maximum compound transfer to the chromatographic column while maintaining low thermal degradation levels of the more brominated congeners. Selectivity was increased by modification of the MS source parameters for optimization of the abundance of the high mass fragment ions. Under optimized condition, good repeatability (1.7–9.1%) and reproducibility (4.1–20%), and low detection limits, ranging between 1.5 and 15 pg ml^{-1} , were obtained. These features afforded reliable quantification of these compounds in snow and human samples at the concentrations in which these compounds are found.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polybromodiphenyl ethers (PBDEs) are a group of brominated flame retardants (BFRs) widely used in many industrial and commercial applications. They are added to polymers which are used in the manufacture of plastics, textiles, electronic devices and other materials [1]. Similarly to other organohalogen compounds, they are persistent, highly lipophilic, accumulate in organisms and biomagnify through the food chain [2].

During the last years, PBDEs have deserved increasing interest as environmental pollutants since they are found at increasing concentrations in environmental and human samples [3–5]. Their effects on human health are still under investigation but they have been found to cause endocrine disfunction and neurobehavioral development problems in laboratory animals [6,7]. Unfortunately the amount of available data regarding environmental distribution, metabolism and toxicology of PBDEs is still insufficient in view of the widespread occurrence of these pollutants in the environment.

Three PBDE commercial technical mixtures have been produced. PentaBDE is mainly composed of BDE 47, 99 and 100. OctaBDE is composed mostly of BDE 183 and some octabromoBDE congeners. DecaBDE is essentially composed of decabromodiphenyl ether (BDE 209; >97%) [8]. Due to health concerns and their widespread occurrence in environmental and human samples, pentaBDE and octaBDE technical mixtures were banned by the European Union (EU) (2002/95/EC) and they are also restricted in the USA. As a result of these regulations, present worldwide PBDE production is dominated by the deca formulation. BDE 209 has become one of the most frequent BDE congeners found in environmental samples [9].

Despite the above-mentioned increasing environmental concentrations, human exposure to PBDEs and environmental background levels of these compounds in Europe are still low [10–15]. Analytical methods for PBDE determination in epidemiological and environmental studies require very low detection limits. They also must be simple, rapid and selective in view of the large numbers of samples to be analyzed.

Gas chromatography coupled to mass spectrometry in the negative ion chemical ionization mode (GC–NICI–MS) is a fast and sensitive technique for determining PBDEs. However, the high boiling points and low thermal stability of the more brominated BDEs can complicate their analysis [16]. Adequate injection is a key aspect for avoiding thermal degradation and discrimina-

[☆] Presented at the 12th Conference on Instrumental Analysis, Barcelona, Spain, 21–23 October 2008.

* Corresponding author.

E-mail address: jgoqam@cid.csic.es (J.O. Grimalt).

tion effects between high and low boiling point congeners in the injection chamber. Degradation of BDE 209 at long liner residence times and discrimination at short splitless time has been reported for splitless injection [17]. When using on-column injection for BDE 209 analysis care must be taken to ensure clean sample extracts to prevent co-extracted compounds to increase noise instrument, peak tailing and reduce column lifetime [18]. Finally, programmed temperature vaporization (PTV) can eliminate unwanted effects of traditional hot injections but needs some degree of optimization of the injection parameters [19]. So far, the splitless injection technique has been used most frequently for the analysis of PBDEs in environmental samples [20].

The chromatographic column is also a key factor to avoid thermal degradation of PBDE [19]. The use of short columns (10–15 m) and thin films (0.1 μm) reduces the retention times and thereby decreases their degradation due to the exposure to high temperatures.

On the other hand, GC–NICI–MS has limited selectivity for PBDE analysis since the mass spectra of these compounds are largely dominated by the bromine ion and this is the one chosen for selective ion monitoring mode. Complex biological matrices may contain many compounds that also give strong signals at m/z 79 resulting in high number of interfering peaks [21], therefore clean-up steps of the sample extracts are needed to avoid false positives during GC separation. The use of PBDE high mass fragments corresponding to $[\text{M}-\text{H}_x\text{Br}_y]^-$ ions is also an alternative procedure. However, it requires an optimization of ion source parameters, such as temperature, pressure and electron energy for increasing the response of PBDE high mass ions, which are found at low relative abundance in relation to $[\text{Br}^-]$ (0.1–15%) [22–24].

Recent reviews have shown significant progress in the analysis of BDE at trace levels in complex samples such as human tissues [25–27]. Methods for the analysis of these compounds in serum [28,29], plasma [30], breast milk [28], placenta [28] and hair [31] have been reported. They use chromatographic columns packed with acidic silica [28–30] and florisil [31] as clean-up. One of these methods [30] reports in addition analyses of these compounds in air samples whose extracts were also cleaned up by elution through silica and acidic silica columns. GC–NICI–MS is the most commonly used instrumental technique for analyte determination [28–30] although applications with GC–MS have also been reported [31]. These applications are very useful but the analysis of long series of samples such as those required in epidemiological studies, e.g. $n > 300$, or matrices in which BDE are present in very low amounts, e.g. snow, may require simplified clean-up procedures and sensitivity-optimized methods. A method addressed to fulfill these requirements is reported here.

Having in mind these antecedents, the present study is aimed to set up an instrumental analytical method suitable for the analysis of the whole congener mixtures of PBDEs at femtogram levels in one single GC–NICI–MS run for application to both environmental samples in which these compounds are in very low concentration, e.g. snow, and matrices of complex structure in which very low levels are expected, e.g. human tissues. The effects of GC injection systems and source MS parameters on the chromatographic signal intensities have been investigated and optimized in order to improve selectivity and sensitivity. The good performance of the described method is demonstrated by the analysis of these compounds in small-size human samples (up to 1 ml of umbilical cord and maternal serum) and snow from remote areas. These two types of samples have been chosen as examples of biological and environmental matrices for the low amounts of organohalogen compounds, and particularly organobromine compounds, currently encountered in them.

2. Materials and methods

2.1. Standards and reagents

The polybromodiphenyl ether Analytical Standard Solution EO-5103 was purchased from Cambridge Isotope Labs. (CIL; Andover, MA, USA). The components of EO-5103 solution were: two tribromobDEs (BDE 17 and BDE 28), three tetrabromobDEs (BDE 47, BDE 66 and BDE 71), three pentabromobDEs (BDE 85, BDE 99 and BDE 100), three hexabromobDEs (BDE 153, BDE 154 and BDE 138), two heptabromobDEs (BDE 183 and BDE 190) and the decabromobDE (BDE 209). ^{13}C BDE 209 and BDE 118, also purchased from CIL, were used as internal standards (I.S.s) while tetrabromobenzene (TBB) and PCB 209 purchased from Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany) were used as recovery standards. All standard solutions were of at least 98% purity and were prepared in iso-octane for organic trace analysis (Merck, Darmstadt, Germany). Analytical grade concentrated sulfuric acid, dichloromethane (DCM), methanol, cyclohexane, and *n*-hexane were also from Merck.

2.2. Sample collection and treatment

Human serum for assessing method accuracy was obtained from the Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP) Ring Test 2007 organized by the National Institute of Public Health of Québec (Canada) that contain known amounts of BDE congeners (28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 and 209). A total of five maternal serum samples and five umbilical cord serum samples collected within 2004–2006 from the region of Valencia (Spain) were analyzed. 0.5–1 ml of serum was spiked with the surrogate standards TBB and PCB 209 (vortex stirring for 30 s at 2000 rpm). *n*-Hexane (3 ml) was added, followed by 2 ml of concentrated sulfuric acid. After reaction, the mixture was stirred for 30 s and the supernatant *n*-hexane phase was separated by centrifugation. The remaining sulfuric acid solution was re-extracted two times with 2 ml *n*-hexane (stirring 30 s). The combined *n*-hexane extracts (7 ml) were additionally cleaned with 2 ml sulfuric acid (stirring 90 s). Then the *n*-hexane phase was separated and reduced to dryness under a gentle nitrogen stream. The sample was transferred to GC vials using four 25 μl of iso-octane. Then, it was re-evaporated under the nitrogen stream and 20 μl of BDE 118 and 10 μl of ^{13}C BDE 209 were added as internal standards before injection.

The snow samples analyzed correspond to the total snow pack accumulated after the whole cold season. They were taken in the time of maximum snow accumulation at six sites along an altitudinal gradient in the Tatra Mountains (in the border between Slovakia and Poland). The snow samples were analyzed as described elsewhere [32]. Briefly, they were melted at room temperature and filtered in situ through pre-weighted glass fibre filters. The dissolved fractions were recovered by adsorption on solid-phase extraction disks (C_{18} Empore disks, 47 mm diameter). Analytes were extracted from the filters by sonication with DCM:hexane and recovered from C_{18} disks by sequential elution with methanol, cyclohexane, and DCM. The extracts obtained were further purified by column adsorption chromatography using aluminium oxide as stationary phase.

2.3. Instrumental analysis

PBDEs were analyzed using a Trace DSQ instrument from Thermo Electron (Austin, TX, USA). 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) containing 5% phenylpolysilphenylenesiloxane. A Siltek deactivated retention gap from Restek (Bellefonte, PA, USA) with a length of 1.5 m and an inner diameter of 0.32 mm was used. Helium was

Table 1
Optimized injection and MS parameters for PBDE analysis.

	Parameter	Studied ranges
Splitless injector	Temperature (°C)	270–325
	Pressure pulse (kPa)	0–400
	Splitless time (min)	0.8–4
PTV injector	Transfer temperature (°C)	270–325
	Transfer time (min)	2–10
	Transfer pressure (kPa)	0–600
	Splitless time (min)	0.5–2.5
MS source	Temperature rate (°C s ⁻¹)	0.5–14.5
	Source temperature (°C)	150–250
	Electron energy (eV)	30–90
	System pressure (ml min ⁻¹)	1–4

used as carrier gas. A 2- μ l volume was injected in three different injection techniques for testing: split/splitless, PTV and a modified PTV system simulating on-column injection. The investigated injection parameters, pressure inlet and splitless time, are summarized in Table 1. The optimization experiments for mass ion intensities, including electron energy and source temperature, were carried out using 2 μ l of standard solution and the GC–NICI–MS was used in full scan. Three injections were performed for each test, means and standard deviations (SDs) were calculated for comparison. The oven temperature was programmed as follows: initial temperature 90 °C for 1.5 min, a first ramp up to 200 °C at 20 °C min⁻¹, a second ramp up to 275 °C at 5 °C min⁻¹ and a third ramp up to 300 °C at 30 °C min⁻¹, with a final holding time of 10 min.

GC–NICI–MS was performed using ammonia as reagent gas [33]. The MS source parameters evaluated are shown in Table 1. They were evaluated in a full scan mass spectral mode. The optimal parameters were determined based on maximum response and peak shape for each congener. Quantification was performed in selected ion monitoring mode (SIM) using the ions as summarized in Table 2.

2.4. Background contamination

Procedural blanks were included with each sample batch. PBDEs levels in blanks were negligible with exception of BDEs 47, 99, and 209. Analysis of solvents, glassware, the nitrogen drying system, water or atmosphere in the freezer did not show any source of contamination. However, these three compounds were found in laboratory dust. Stringent precautions were implemented for adequate protection of the samples and standard solutions and the sample results were always checked against those of the procedural blanks.

Table 2
Selected ions for selective ion monitoring analysis with GC–NICI–MS.

BDE congener	Ions monitored (m/z)
BDE 17	79/81 [Br] ⁻ + 325/327 [M–Br] ⁻
BDE 28	79/81 [Br] ⁻ + 325/327 [M–Br] ⁻
BDE 47	79/81 [Br] ⁻ + 325/327 [M–HBr ₂] ⁻
BDE 66	79/81 [Br] ⁻ + 325/327 [M–HBr ₂] ⁻
BDE71	79/81 [Br] ⁻ + 325/327 [M–HBr ₂] ⁻
BDE 85	79/81 [Br] ⁻ + 403/405 [M–HBr ₂] ⁻
BDE 99	79/81 [Br] ⁻ + 403/405 [M–HBr ₂] ⁻
BDE 100	79/81 [Br] ⁻ + 403/405 [M–HBr ₂] ⁻
BDE138	79/81 [Br] ⁻ + 562/564 [M–HBr] ⁻
BDE 153	79/81 [Br] ⁻ + 562/564 [M–Br] ⁻
BDE 154	79/81 [Br] ⁻ + 483/485 [M–HBr ₂] ⁻
BDE 183	79/81 [Br] ⁻ + 562/564 [M–Br ₂] ⁻
BDE 190	79/81 [Br] ⁻ + 642/644 [M–HBr] ⁻
BDE 209	487/489 [M–Br ₆] ⁻
BDE 118 (I.S.)	79/81 [Br] ⁻ + 325/327 [M–HBr ₂] ⁻
[¹³ C]BDE 209 (I.S.)	495/497 [M–Br ₆] ⁻

2.5. Quality assurance

Standards of seven different concentrations were injected in order to assess linearity in the range of 0.4–100 ng ml⁻¹ for all congeners except for BDE 209 that was examined in the range of 1–500 ng ml⁻¹. Repeatability (intra-day-variability) was calculated as the relative standard deviation (RSD) of the peak areas of three consecutive injections of the lowest calibration standard. Repro-

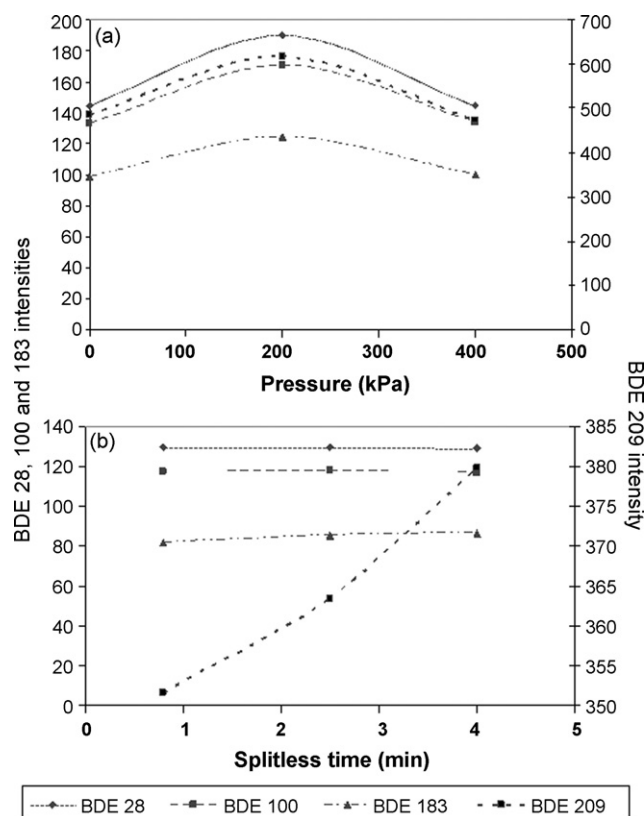


Fig. 1. Influence of splitless time (a) and pressure inlet (b) on the mean peak intensities of selected PBDE congeners introduced by splitless injection into GC–NICI–MS. Each value is the replicate of three independent measurements (n=6).

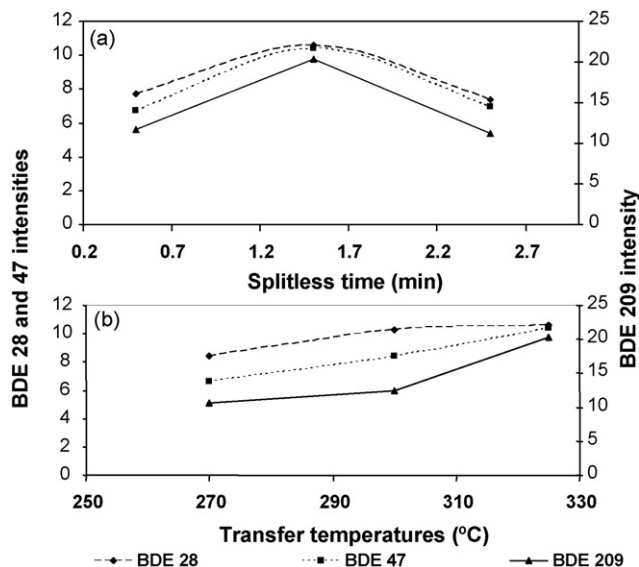


Fig. 2. Influence of splitless time (a), transfer time (b) and transfer temperature (c) on peak intensities of selected PBDE congeners by PTV injection into GC–NICI–MS.

ducibility was calculated by RSDs of the areas of five injections of the lowest calibration standard in different days within a week. Final validation was made by analysis of six different spiked AMAP samples distributed in 2007. Three different samples from two different rounds were used with different PBDE congener concentration levels. Quantification was performed by the I.S. method, plotting ratios between peak areas of the analytes and the corresponding I.S. (BDE 118 for all congeners, except BDE 209 for which [^{13}C]BDE 209 was used). Quantification ions were m/z 79 for all congeners but BDE 209 that was quantified with m/z 487. Identification was determined by retention time comparison with standards and examination of the characteristic $[\text{M}-\text{H}_x\text{Br}_y]^-$ ion. Method detection limits (MDLs) were calculated as three times the standard deviation of the procedural blank levels. In the case of the congeners not detected in the

procedural blanks, instrumental detection limits (IDLs) were used. They were calculated by injection of standard solutions as three times the value of the signal-to-noise ratio (S/N).

3. Results and discussion

3.1. Injection system

3.1.1. PTV on-column like injection

A modified PTV system equipped with a special liner with a restrictor on the top allowing sample injection directly into the pre-column, simulating on-column injection, was used. Analysis of standard mixtures using this injector showed good repeatability for all congeners (RSD < 6%) including BDE 209 (2.7%). Ratios between

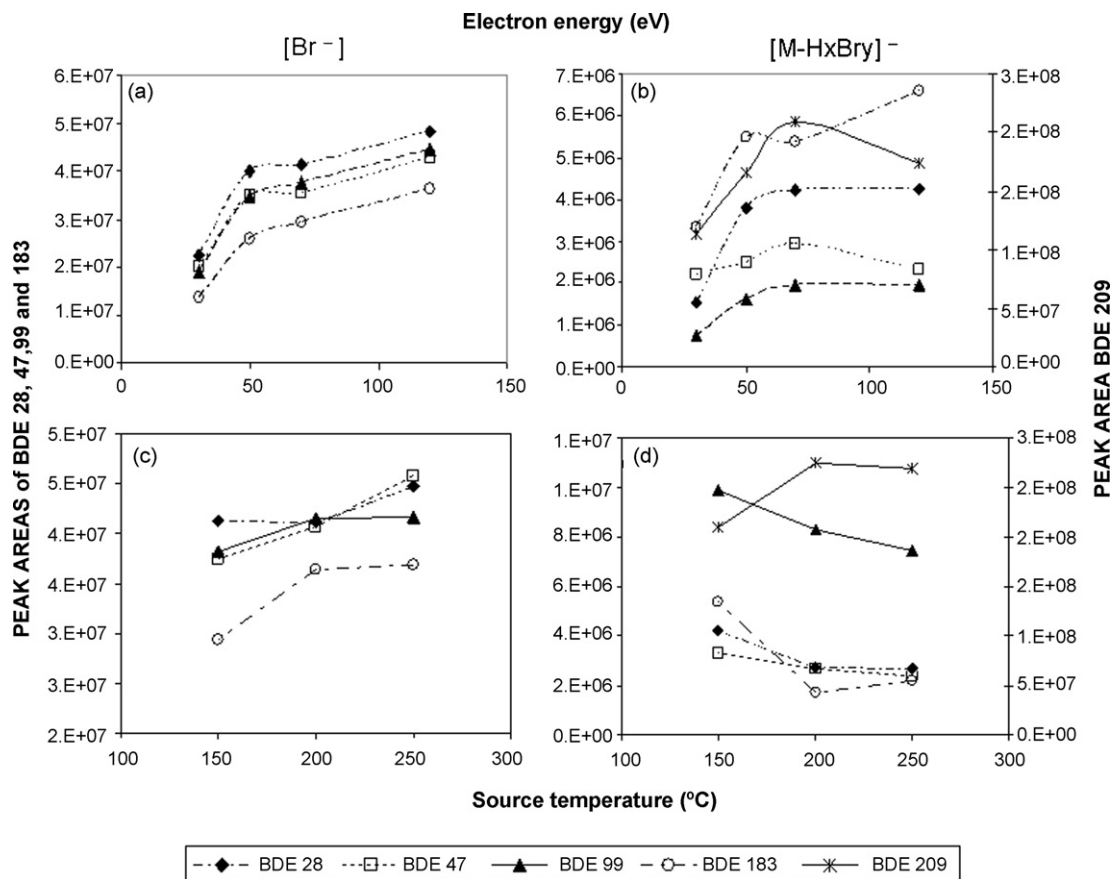


Fig. 3. Abundances of $[\text{Br}]^-$ and $[\text{M}-\text{H}_x\text{Br}_y]^-$ at diverse ion source electron energies (a and b) and ion source temperatures (c and d) upon PBDE analysis with GC–NICI–MS.

Table 3

Repeatability, reproducibility and limits of detection for the GC–NICI–MS analysis of the PBDE congeners.

BDE congener	Repeatability (RSD, $n = 3$)	Reproducibility (RSD, $n = 5$)	LOD (ng ml^{-1}) human serum	LOD (pg ml^{-1}) snow samples
BDE 17	9.1	7.6	0.0015 ^a	0.0015 ^a
BDE 28	1.5	12	0.0015 ^a	0.0027
BDE 47	2.1	7.8	0.0029	0.0036
BDE 66	8.3	7.5	0.0032 ^a	0.0024
BDE 71	8.3	4.1	0.0060 ^a	0.0022
BDE 85	8.8	4.6	0.0093 ^a	0.0093 ^a
BDE 99	0.9	5.6	0.0060	0.0018
BDE 100	5.9	11	0.0060	0.0038
BDE 138	5.2	4.9	0.0030 ^a	0.0030 ^a
BDE 153	6.7	5.7	0.0030 ^a	0.0030 ^a
BDE 154	2.3	4.6	0.0045 ^a	0.0045 ^a
BDE 183	8.4	20	0.0045 ^a	0.0045 ^a
BDE 190	8.3	20	0.0045 ^a	0.0045 ^a
BDE 209	1.7	10	0.0143	0.011

^a Values corresponding to instrumental detection limits (IDLs), since these congeners have not been detected in procedural blanks of either serum or snow samples.

BDE 207, the main BDE 209 degradation product during GC analysis [34], and BDE 209 were, in average, less than 1%. Despite of these advantages, mainly the low BDE 209 thermal degradation, high levels of nonvolatile interferences were observed upon injection of real samples, resulting in high background instrumental noise and unacceptable peak shape.

3.1.2. Splitless injection

Initially the injector was set at 270 °C with 0.8 s of splitless time and 0 kPa of inlet pressure, a rising baseline prior to the elution of BDE 209 and its main degradation products were observed. In this injection system, the influence of splitless time, injector temperature and additional gas pressure during injection on PBDE intensities was evaluated. Increasing splitless time yielded increasing BDE 209 signals, whereas it barely had influence on the intensities of the other congeners (Fig. 1a) which is in agreement with previous observations [19]. On the other hand, an increase of transfer temperature from 275 to 300 °C increased the response of BDE 209 up to the 25%, while higher values led to slightly lower values due to thermal degradation. For less brominated PBDE congeners, a decrease in signal intensities at increasing temperatures was also observed, therefore a temperature of 300 °C was used for subsequent experiments.

Pressure pulses were also applied during injection to improve compound transfer to the chromatographic column. As shown in Fig. 1a pulses of 200 kPa were those providing optimum values for all PBDEs studied. Higher or lower pressures resulted in lower intensities. In any case, BDE 209 degradation products (nonabromoBDE congeners 206, 207 and 208) were 10 times higher with this injection system than those obtained with PTV on-column like injection.

3.1.3. PTV injection

In PTV injection, more controlled sample evaporation is achieved when a temperature gradient is applied to sample transfer into the column [19]. Five parameters, temperature rate, temperature and time transfer, pressure transfer and splitless time, were checked for optimization of transfer of BDE 28, BDE 47 and BDE 209 to the GC column which was assumed to be representative of

transfer of all PBDE congeners (Table 1). Very slow ramps, in the order of 0.5 °C s⁻¹, resulted in poor peak shapes of these three congeners, and particularly those of highest volatility. In contrast, very high temperature increases (14.5 °C s⁻¹) involved a decrease in the abundance of all congeners, especially the more brominated compounds. The intermediate increase of 10 °C s⁻¹ provided the highest peak intensities with best shapes.

Splitless time around 1.5 min (Fig. 2a) provided the highest signal for all three congeners. Lower and higher times probably involved losses and degradation of all these three congeners, respectively. Very long transfer times also involved decreases in peak intensities concluding that the optimal values were 0.5–1 min after the splitless time was finished (Fig. 2a).

High transfer temperatures improved the PBDE peak intensities without significant thermal degradation (Fig. 2b). Finally, pressure transfer had only minor effects on peak intensities, since a gentle pressure enhanced the transfer of all congeners, but high values decreased their chromatographic response. From all these results, the optimum PTV program was set up at an initial temperature of 90 °C, with a splitless time of 1.5 min, followed by a moderate increase (10 °C s⁻¹) up to the final temperature of 325 °C. The program also included analyte transfer under a pulsed pressure of 200 kPa. In these conditions, some BDE 209 still degrades in the PTV injection system, but the degradation did not exceed 8% of the total analyte concentration.

On-column injection is the best system to avoid thermal degradation [19]. However, this injector maximizes the introduction of polymeric residues from the sample matrix into the capillary column and column performance deteriorates rapidly. PTV offers a good compromise between low thermal degradation and limited introduction of matrix residues and discrimination of the higher brominated congeners, which occurs easily. The differences between these two injectors are more relevant for the analysis of the human biogenic samples due to their high content in polymeric organic materials.

3.2. MS ion source conditions

MS source parameters were optimized to increase the response of the [M–H_xBr_y]⁻ mass fragment. Electron energy and source

Table 4

Assigned values (ng ml⁻¹) and results from the analysis of six serum BDE certified samples from AMAP (2007) using the optimized method.

PBDE no.	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Average recovery
PBDE 28	0.35 ^a (0.28–0.42) ^b 0.34 ^c **	0.31 (0.24–0.37) 0.25**	0.41 (0.32–0.49) 0.31*	0.15 (0.12–0.18) 0.12**	0.23 (0.18–0.27) 0.22**	0.51 (0.40–0.61) 0.49**	88%
PBDE 47	0.23 (0.18–0.27) 0.23**	0.99 (0.79–1.18) 0.93**	0.44 (0.35–0.52) 0.34*	0.97 (0.77–1.16) 0.88**	0.72 (0.57–0.86) 0.75**	0.6 (0.48–0.72) 0.69**	97%
PBDE 99	0.19 (0.15–0.22) 0.21**	0.31 (0.24–0.37) 0.3**	0.15 (0.12–0.18) 0.11*	0.46 (0.36–0.55) 0.47**	0.46 (0.36–0.55) 0.53**	0.34 (0.27–0.40) 0.44*	105%
PBDE 100	0.22 (0.17–0.26) 0.22**	0.36 (0.28–0.43) 0.39**	0.44 (0.35–0.52) 0.42**	0.27 (0.21–0.32) 0.28**	0.44 (0.35–0.53) 0.53**	0.33 (0.26–0.39) 0.43*	110%
PBDE 153	0.42 (0.33–0.50) 0.41**	0.31 (0.24–0.37) 0.26**	0.22 (0.17–0.26) 0.2**	0.42 (0.33–0.50) 0.35**	0.18 (0.14–0.21) 0.18**	0.23 (0.18–0.27) 0.26**	95%
PBDE 154	0.47 (0.37–0.56) 0.44**	0.44 (0.35–0.52) 0.41**	0.36 (0.28–0.43) 0.28**	0.27 (0.21–0.32) 0.24**	0.16 (0.12–0.19) 0.17**	0.4 (0.32–0.48) 0.4**	93%
PBDE 183	0.33 (0.26–0.99) 0.29**	0.35 (0.28–0.42) 0.3**	0.28 (0.22–0.33) 0.23**	0.39 (0.31–0.46) 0.35**	0.22 (0.17–0.26) 0.21**	0.15 (0.12–0.18) 0.15**	90%
PBDE 209	0.62 (0.49–0.74) 0.71**	0.26 (0.20–0.31) 0.37*	0.65 (0.52–0.78) 0.45*	0.25 (0.2–0.3) 0.35*	0.55 (0.44–0.66) 0.57**	0.39 (0.31–0.47) 0.55*	118%

^a Assigned value.

^b Interval of ± 20% of the assigned value.

^c Method value.

* Results within ± 40% of the assigned value.

** Results within ± 20% of the assigned value.

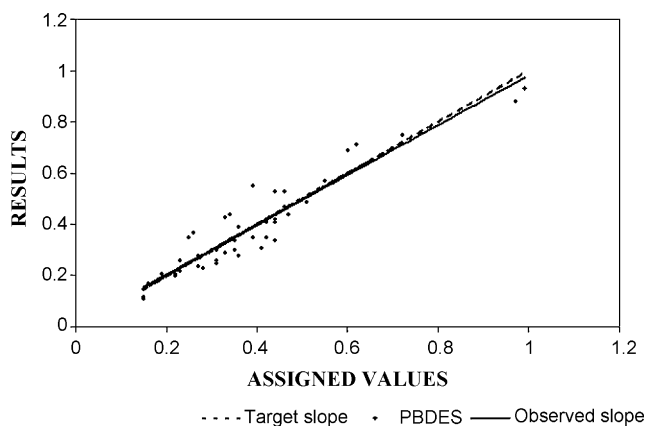


Fig. 4. Representation of determined and assigned PBDE concentrations when analyzing AMAP serum materials with the GC–NICI–MS method described in the present study.

temperature were the parameters with higher influence on the abundance of these ions (Fig. 3a). Higher electron energies involved higher bromide ion abundances for all congeners. In most of them highest abundance of $[M-H_xBr_y]^-$ ions was found at 70 eV (Fig. 3b) showing a decrease at higher electron energy.

Concerning source temperature the intensities of the bromine ion tended to be higher at high temperatures (250 °C; Fig. 3c) and the largest abundances of $[M-H_xBr_y]^-$ ions for all congeners except BDE 209 were found at low values (150 °C; Fig. 3d). Conversely, in the case of the decabrominated compound maximum abundances were found at 200–250 °C (Fig. 3d). Reagent gas pressure was also evaluated and maximum abundances for all congeners were found at 3 ml min⁻¹.

Based on these results, optimal ion source parameters were set as 200 °C, 70 eV, and 3 ml min⁻¹ of reagent gas pressure. Use

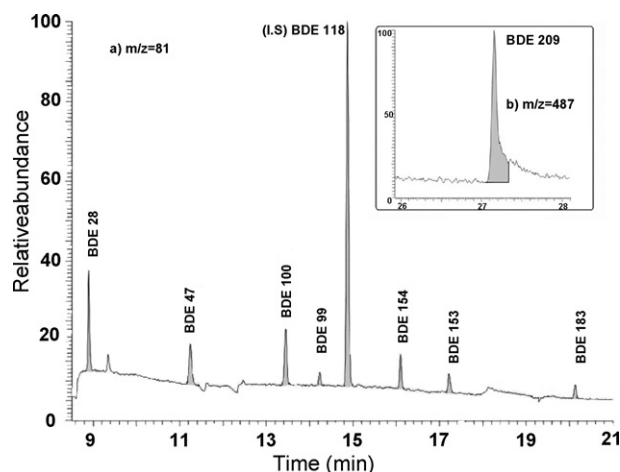


Fig. 5. GC–NICI–MS of the m/z 81 and 487 mass ion chromatograms of the PBDE found in a serum sample.

of lower ion source temperatures had the additional drawback of accumulation of a lot of dirt in the ion source when analyzing real samples.

3.3. Method performance

MDLs of the BDE congeners present in the procedural blanks of each sample batch analyzed were calculated from these blank values. This was the case of BDEs 47, 99, 100 and 209 in human samples and BDE 28, 47, 66, 71, 99, 100 and 209 in snow samples ($n = 10$). For the rest of congeners, as they could not be detected in any of the blanks, IDLs were used. IDLs values were fixed as $S/N = 3$ on the injection of a standard solution ($n = 10$). Detection limits varied between 0.0015 and 0.0093 ng ml⁻¹ (30–90 fg in the instrument) for tribromo- to heptabromoBDEs, respectively (Table 3). Higher values were found for BDE 209 (0.012–0.014 ng ml⁻¹; 160–240 fg

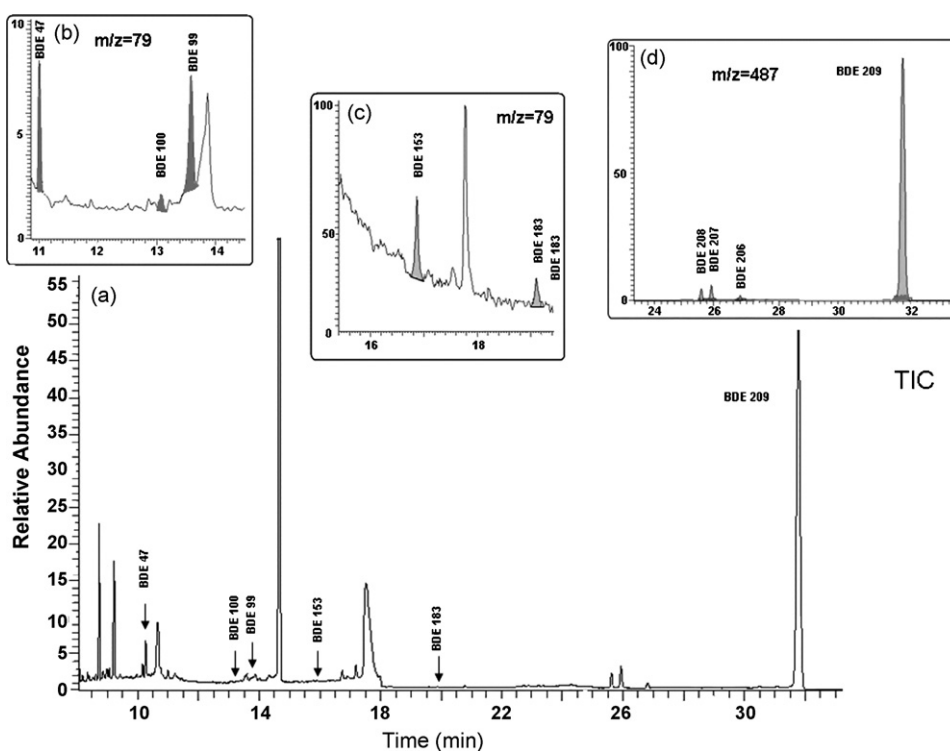


Fig. 6. GC–NICI–MS of the total ion current and m/z 79 and 487 mass ion chromatograms of the PBDE found in a snow sample from the Tatra Mountains (Slovakia).

in the instrument) but these limits were low enough to afford the quantification of this compound in real serum or snow samples. For quantification purposes method quantitation limits (MQLs) were defined as three times the MDLs.

Standards of seven different concentrations ranging from 0.4 to 500 ng ml⁻¹ were run at the established optimal GC–NICI–MS conditions for all PBDE standards ($n = 12$). High correlation coefficients ($r^2 > 0.99$) were found in all cases. Repeatability and reproducibility are summarized in Table 3. Repeatability varied between 0.9% and 9.1%, depending on PBDE congener, whereas reproducibility varied between 4.1% and 20% (Table 3).

A good degree of agreement was observed from comparison of the results obtained from the blind analysis of BDE congeners 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 and 209 in six different AMAP human serum samples (three different samples each round) and assigned values. Individual results are presented in Table 4. The same criteria as the one used in the AMAP ring test has been followed in the present evaluation. Results obtained within the predefined intervals of $\pm 20\%$ and $\pm 40\%$ of the assigned value were considered as excellent and acceptable, respectively. In 81% of the determinations their variations were lower than 20% of the target value and in the rest their variation was lower than 30% (Table 4 and Fig. 4). Thus, the results generally fulfill the most restrictive criteria of the AMAP standards.

3.4. PBDE analysis in human and environmental samples

Examples of the PBDE GC–NICI–MS traces found in AMAP human serum and snow samples are shown in Figs. 5 and 6, respectively. The former is a representative example of the traces found in the analysis of maternal serum and umbilical cord serum samples ($n = 5$ in each case) and the second corresponds to the distribution currently observed in 12 snowpack samples from high mountain regions.

PBDE concentrations were similar in all serum samples. The mean concentration of total PBDE congeners was 77 pg ml⁻¹ (ranging between 29 and 140 pg ml⁻¹) in maternal serum and 79 pg ml⁻¹ (ranging between 37 and 154 pg ml⁻¹) in umbilical cord serum. When expressed with reference to lipid content these values correspond to 14 ng g⁻¹ lipid (ranging from 4 to 25 ng g⁻¹ lipid) in maternal serum and 33 ng g⁻¹ lipid (ranging from 16 to 67 ng g⁻¹ lipid) in umbilical cord serum. The PBDE distributions were dominated by BDEs 209, 47, 99, 100, and 154. BDE 47 was the most frequently detected congener which was found in 80% of the umbilical cord and in 100% of the maternal serum samples. The congener found in highest concentrations in both serum samples was BDE 209, with mean concentrations of 8.8 ng g⁻¹ lipid and 9.6 ng g⁻¹ lipid in maternal and umbilical cord samples, respectively.

PBDEs were found in all snowpack samples from high mountain regions in the Pyrenees ($n = 14$), Alps ($n = 5$) and Tatras ($n = 5$). Their distribution was dominated by BDEs 47, 99, 100, and 209. BDEs 153, and 183 were also found in some samples (Fig. 6). The concentrations of total PBDEs, without BDE 209, were in the range of 48–123 pg l⁻¹, whereas BDE 209 was the most abundant congener in all samples with levels varying between 620 and 1995 pg l⁻¹.

4. Conclusions

An instrumental method based on GC–NICI–MS for the analysis of PBDE in biological and environmental samples has been developed. The optimized method can be used for reliable quantitation

of PBDE congeners with a wide range of bromination, including the full brominated decaBDE, at femtogram levels. By optimizing injection parameters, PTV was selected as the best injector because it provided maximum compound transfer to the chromatographic column and minimum degradation of the more brominated congeners in the injector inlet. On the other hand, MS source parameters were optimized to enhance the relative abundance of the high mass fragment ion which improves significantly the method selectivity. The resulting method shows good selectivity and low detection limits. It affords the quantification of the whole PBDE composition in reference materials, biological and environmental samples containing concentrations at femtogram levels of these compounds in one single GC–NICI–MS run. It is therefore suited for the analysis of large numbers of samples such as those required in human health epidemiological studies or environmental monitoring surveys.

Acknowledgements

This research was supported by the research network INMA (G03/176) from the Spanish Ministry of Health, the GRACCIE Consolider Ingenio Network (CSD2007-00067) from the Spanish Ministry of Science and Innovation and the EUROLIMPACS EU Project (GOCE-CT-2003-505540).

References

- [1] C.A. de Wit, *Chemosphere* 46 (2002) 583.
- [2] A. Sjödin, L. Hagmar, E. Klasson-Wehler, J. Björk, Å. Bergman, *Environ. Health Perspect.* 108 (2000) 1035.
- [3] R.J. Norstrom, M. Simon, J. Moisey, B. Wakeford, D.V. Weseloh, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4387.
- [4] D. Meironytė, K. Norén, Å. Bergman, *J. Toxicol. Environ. Health* 58 (1999) 329.
- [5] C. Thomsen, E. Lundanes, G. Becher, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1414.
- [6] O. Darnerud, *Environ. Int.* 29 (2003) 841.
- [7] L.S. Birnbaum, D.F. Staskal, *Environ. Health Perspect.* 112 (2004) 9.
- [8] M.J. LaGuardia, R.C. Hale, E. Harvey, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6247.
- [9] L.Y. Zhu, R.A. Hites, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3488.
- [10] R.A. Hites, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 945.
- [11] D. Carrizo, J.O. Grimalt, N. Ribas-Fito, J. Sunyer, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4907.
- [12] B. Gomara, L. Herrero, J.J. Ramos, J.R. Mateo, M.A. Fernandez, J.F. Garcia, M.J. Gonzalez, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6961.
- [13] R.G.M. Lee, G.O. Thomas, K.C. Jones, *Organohalogen Compd.* 58 (2002) 193.
- [14] F.M. Jaward, S.N. Meijer, E. Steinnes, G.O. Thomas, K.C. Jones, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 2523.
- [15] S. Harrad, S. Hunter, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 4548.
- [16] R. Bailey, *J. Environ. Monit.* 7 (2005) 1054.
- [17] P. Töllback, J. Björklund, C. Östman, *J. Chromatogr. A* 991 (2003) 241.
- [18] A. Binelli, C. Roscioli, L. Guzella, *J. Chromatogr. A* 1136 (2006) 243.
- [19] J. Björklund, P. Töllback, C. Hiärne, E. Dyremark, D. Östman, *J. Chromatogr. A* 1041 (2004) 201.
- [20] A. Covaci, S. Voorspoels, J. de Boer, *Environ. Int.* 29 (2003) 735.
- [21] E. Eljarrat, A. De la Cal, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* 1008 (2003) 181.
- [22] L.K. Ackerman, G.R. Wilson, S.L. Simonich, *Anal. Chem.* 77 (2005) 1979.
- [23] E. Eljarrat, S. Lacorte, D. Barceló, *J. Mass Spectrom.* 37 (2002) 76.
- [24] I. Vives, J.O. Grimalt, S. Lacorte, D. Barceló, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 2338.
- [25] H.M. Stapleton, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 807.
- [26] A. Covaci, S. Voorspoels, L. Ramos, H. Neels, R. Blust, *J. Chromatogr. A* 1153 (2007) 145.
- [27] A.P. Vonderheide, *Microchem. J.* 92 (2009) 49.
- [28] B. Gómar, L. Herrero, M.J. González, *Anal. Chim. Acta* 597 (2007) 121.
- [29] A. Covaci, S. Voorspoels, *J. Chromatogr. B* 827 (2005) 216.
- [30] M. Karlsson, A. Julander, B. van Bavel, L. Hardell, *Environ. Int.* 33 (2007) 62.
- [31] J.L. Tadeo, C. Sánchez-Brunete, E. Miguel, *Talanta* 78 (2009) 138.
- [32] G. Carrera, P. Fernández, R.M. Vilanova, J.O. Grimalt, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 245.
- [33] R. Chaler, R. Vilanova, M. Santiago-Silva, P. Fernandez, J.O. Grimalt, *J. Chromatogr. A* 823 (1998) 73.
- [34] P. Korytár, A. Covaci, J. de Boer, A. Gelbin, U.A.Th. Brinkman, *J. Chromatogr. A* 1065 (2005) 239.

4.2- Distribución de COPs en muestras de nieve y deposición atmosférica en zonas remotas de Europa

ARTICULO 3

Long-Range -Transported Atmospheric Pollutants in Snowpacks Accumulated at Different Altitudes in the Tatra Mountains (Slovakia)

Lourdes Arellano, Pilar Fernández, Jolona Tatosova, Evzen Stuchlik, Joan O. Grimalt

Environmental Science and Technology, 45 (2011), 9268-9275

En el presente estudio se han analizado diferentes familias de compuestos orgánicos persistentes en el paquete total de nieve recogido a lo largo de un gradiente altitudinal de 6 puntos (1683-2634 m sobre el nivel del mar) en las Montañas Tatra (Eslovaquia). El muestreo se realizó en abril del 2005, coincidiendo con la época de máxima acumulación anual de nieve. Todos los compuestos analizados, policlorobifenilos (PCB), endosulfanos, hexaclorociclohexanos (HCHs), hexaclorobenceno (HCB), polibromodifenil éteres (PBDE) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), fueron detectados a todas las altitudes, lo cual evidencia la distribución global de los mismos. La presencia de los PBDEs, en particular el BDE 209, en las muestras de nieve es especialmente relevante ya que pone de manifiesto su capacidad de transporte atmosférico hasta las zonas remotas de alta montaña, a pesar de su carácter hidrófobo y su baja volatilidad. Los compuestos más abundantes en todas las altitudes fueron los PAHs (90-300 ngL⁻¹) con concentraciones un orden de magnitud mayores que la del resto de los compuestos estudiados. Los PCBs (suma de PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138 y 180) y BDE 209 fueron los compuestos organohalogenados mayoritarios, 550-1600 pgL⁻¹ y 670-2000 pgL⁻¹, respectivamente. Otros compuestos detectados en todas las muestras a todas las altitudes fueron: otros congéneres de PBDEs con concentraciones en el rango de 52-119 pgL⁻¹ (expresadas como la suma de BDE 47, 99, 100 y 183), endosulfanos, 12-24 pgL⁻¹ (suma de los isómeros α -, β - y endosulfan sulfato), HCHs, 26-75 pgL⁻¹ (suma de α -HCH y γ -HCH) y HCB, 3,4-9,9 pgL⁻¹. Todos los compuestos estudiados, excepto BDE 209, endosulfan sulfato, HCB y α -HCH, mostraron una correlación positiva de sus concentraciones en nieve

Capítulo 4- Resultados

con la altitud ($p < 0.05$) (o lo que es lo mismo, negativamente con la temperatura), lo cual está de acuerdo con el efecto de “trampa fría” o cold-trapping que sufren estos compuestos que supone su acumulación preferencial en las zonas frías de la Tierra. En el caso del BDE 209 y el endosulfan sulfato, ambos presentaron una correlación positiva estadísticamente significativa ($p < 0.05$) con la cantidad total de partículas, lo cual es consistente con un transporte a larga distancia de estos compuestos asociado a los aerosoles, de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas. En el caso de los compuestos más volátiles, se ha observado una influencia del área superficial específica de la nieve (SSA) en su distribución altitudinal. Este parámetro determina la máxima cantidad de cada compuesto orgánico que puede ser adsorbido en este compartimento y regula el intercambio aire-nieve. Los valores de SSA más elevados son típicos de nieve reciente, mientras que el proceso de “envejecimiento” de la nieve supone una disminución de su SSA, esta disminución favorece la revolatilización de los compuestos más volátiles como el α -HCH y el HCB.

Long-Range Transported Atmospheric Pollutants in Snowpacks Accumulated at Different Altitudes in the Tatra Mountains (Slovakia)

Lourdes Arellano,[†] Pilar Fernández,^{*,†} Jolana Tatosova,[‡] Evzen Stuchlik,[‡] and Joan O. Grimalt[†]

[†]Department of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDEA-CSIC), Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Catalonia, Spain

[‡]Hydrobiological Station, Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University in Prague, P.O.Box 47, CZ-388 01 Blatna, Czech Republic

S Supporting Information

ABSTRACT: Persistent organic pollutants (POPs), including polychlorobiphenyls (PCB), endosulfans, hexachlorocyclohexanes (HCHs), hexachlorobenzene (HCB), polybromodiphenyl ethers (PBDEs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), were analyzed in snowpack samples collected along an altitudinal gradient (1683–2634 meters above sea level) in the High Tatra Mountains (Slovakia). All analyzed compounds were found at all altitudes, pointing to their global distribution. The presence of PBDEs, particularly BDE 209, in the snowpack samples is especially relevant, as it reflects the air transport capacity of this low volatile, very hydrophobic pollutant to remote mountain regions. The most abundant compounds at all altitudes were PAHs, with mean values ranging from 90 to 300 ngL⁻¹, 1 order of magnitude higher than concentrations of other compounds. PCBs (sum of PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138, and 180) and BDE 209 were the dominant organohalogen pollutants, with concentrations from 550 to 1600 pg L⁻¹ and from 670 to 2000 pgL⁻¹, respectively. Low brominated PBDEs, endosulfans, HCHs and HCB were consistently found in all samples at lower concentrations. The concentrations of these compounds correlated positively with altitude (i.e., negatively with temperature), which is consistent with cold-trapping effects. The regression coefficients were positive and statistically significant ($p < 0.05$) for all compounds except BDE 209, endosulfan sulfate, HCB and α -HCH. Contrariwise, the concentrations of BDE 209 and endosulfan sulfate exhibited a statistically significant positive correlation with total particle amount, which agrees with long-range atmospheric transport associated to aerosols according to the physical-chemical properties of these compounds. Snow specific surface area, which determines the maximum amount of each organic compound that can be sorbed by snow, proved utile for describing the distribution of the more volatile compounds, namely α -HCB and HCB, in the snowpack.



INTRODUCTION

Persistent organic pollutants (POPs) encompass a wide range of chemical compounds that differ in origin but that have similar physical-chemical properties and pose serious health concerns for humans and other organisms.¹ Their strong resistance to photolytic, chemical and biological transformation enables them to remain in the environment for long periods of time. Furthermore, they have low water solubility and high lipid affinity, which leads to bioaccumulation and biomagnification of them through food chains. International efforts were taken over the last two decades to reduce or eliminate major primary sources of POPs, which culminated in the signing of the Stockholm Convention on POPs in 2001.² Many POPs are susceptible to long-range atmospheric transport, as indicated by the fact that they have been identified in polar regions where they were never produced nor used. The terms *global distillation* and *selective trapping* have been used to describe the mechanisms responsible for the selective enrichment of these compounds in cold areas which results from partition processes controlled by ambient temperature.^{3,4}

Remote mountain regions are usually considered to be the most pristine continental areas in temperate and tropical latitudes.

However, despite their remoteness, these ecosystems may receive significant loads of POPs, which are deposited after long-range atmospheric transport.^{5,6} As observed in the polar regions, field studies in Europe,⁷ Western Canada,^{8,9} South America,^{10,11} the Tibetan Plateau,¹² and other sites, showed that mountains can act as cold-traps for POPs or even for chemicals with limited atmospheric transport (e.g., currently used pesticides).¹³ Additionally, mountain regions constitute pronounced small-scale temperature gradients. Thus, the distributions of chemical compounds along their altitudinal gradients can provide valuable information on the factors influencing transport and accumulation processes which can be exploited for understanding the mechanisms that operate on the global scale.

In midlatitude mountains, snow is important for the deposition and accumulation of long-range transported organic chemicals into soils and freshwater systems.¹⁴ First, it constitutes a

Received: June 21, 2011
Accepted: September 15, 2011
Revised: August 25, 2011
Published: September 15, 2011



Figure 1. Map showing the location of the sampling sites used. The yellow contour lines represent elevation above sea level (asl).

significant fraction of the annual precipitation that has better scavenger efficiency of atmospheric contaminants than rain.^{15,16} Second, the seasonal snowpack can act as a temporary reservoir of these pollutants which are subsequently released during snowmelt. Indeed, snowpack melting may provide a major portion of the annual contaminant influx to mountain ecosystems, an amount that may exceed the contribution from direct atmospheric deposition. As reported elsewhere,¹⁴ snow deposition may have synergistic effects with cold temperature that may enhance POP transfer from air to terrestrial surfaces in mountain regions. Finally, seasonal snow cover is also relevant for the air–surface exchange of these chemicals due to its lower storage capacity than that of soil and vegetation.¹⁷

Previous reports on the presence of POPs in snow have focused on high latitude areas.^{18,19} Few studies have addressed the role of mountain snow in subtropical latitudes, and those available are mainly from North America.^{8,13,20,21} The information on polybromodiphenyl ethers (PBDEs) is even scarcer, since their occurrence in high altitude sites has been examined only in soils, air or organisms^{22,23} and no data on snow accumulation in mountain regions has yet been published. However their chemical properties suggest that they should also be accumulated in high mountain regions such as other persistent organic pollutants.^{24,25}

Further insight is needed into both the role of snow in trapping and storing these compounds in high mountain regions, and the influence of snow properties (e.g., specific surface area, density and particle content) and environmental properties (e.g., temperature) on the supply of toxicologically relevant contaminants to high mountain ecosystems. To this end, in the present work the concentrations of organochlorine compounds (OCs), PBDEs, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were examined in seasonal snowpacks taken along an altitudinal gradient (1683–2634 m asl (meters above sea level)) in the Tatra Mountains (Slovakia). Previous studies have shown significant concentrations of some of these atmospherically transported pollutants in this region.^{26,27} The compounds included in the study reported here encompass both legacy and currently used pollutants of diverse physical–chemical properties and origins, providing representative cases for description of the environmental processes involved in the observed accumulation patterns.

EXPERIMENTAL SECTION

Total snowpack samples were collected in duplicate at six different altitudes along Skalnata valley in the High Tatras (Carpathian Mountains, Slovakia) (Figure 1). Sampling elevations span from 1683 m asl to 2634 m asl, and are situated above the regional timberline, which is defined at 1550 m on the Northern slope and at 1650 m on the Southern slope. The temperature lapse rates are 0.70 °C/100 m in the Northern and 0.67 °C/100 m in the Southern slope,²⁸ involving annual average temperature differences of 6.5 °C between the lowest and the highest sampling points.

Sampling was performed in April 2005 at the time of maximum annual snow accumulation, before the onset of spring melting. Representative samples of the whole snow material deposited during the cold season (from October to the sampling date) were obtained by excavating a snow pit down to the ground. The pit wall was subsampled with a stainless-steel cube (volume: 1 L) over the entire vertical profile. Approximately 30 L of snow were collected at each sampling site. The samples were transported to the field laboratory in clean polyfluoroalkoxy bags that had been hermetically sealed and placed inside black polyethylene bags for protection from light. The collected snow was transferred to prerinsed stainless-steel containers and left to melt in the dark at room temperature. Snow depth (in water equivalents) and snow density were determined for each sample as described in the Supporting Information (SI).

Daily precipitation and temperature data were obtained from the meteorological observatory in Skalnate Pleso (Geophysical Institute of Slovak Academy of Science) situated at 1778 m asl, close to the second sampling point of the altitudinal gradient.

Detailed descriptions of the analytical methods for OC, PBDEs, and PAHs, and quality assurance/quality control procedures, are reported in the SI.

RESULTS AND DISCUSSION

Snow Properties. Snow density, snow depth in water equivalents (SWE), and snow specific surface area (SSA) of the analyzed snowpacks are listed in Table 1. The last of these parameters describes the snow surface area accessible to organic contaminants when present in the atmospheric gas phase, and it is related to the maximum amount of chemical compounds that can be sorbed by the snow.²⁰ SSA varies during snow aging, with reported values of ca. 800 cm² g⁻¹ for fresh snow and ca. 150 cm² g⁻¹ for aged snow.²⁹ Lower SSA values result in lower sorption capacity. SSA reduction during snow aging enhances the volatilization of the accumulated contaminants back to the atmosphere; obviously, this process is most relevant for the most volatile compounds. The observed SSA values in the Tatra samples ranged from 68 to 123 cm² g⁻¹, values which are characteristic of aged snow³⁰ with lower sorption capacity than fresh snow. Lower SSA values were generally observed in the samples collected at higher altitudes. Snow densities ranged from 0.35 to 0.45 kg L⁻¹ and SWE values barely varied, ranging from 108 to 118 cm.

Concentrations and Deposition Fluxes. The mean concentrations of PAHs, hexachlorocyclohexanes (α - and γ -HCH), hexachlorobenzene (HCB), endosulfans (α - and β -endosulfan, and endosulfan sulfate), polychlorobiphenyls (PCBs, sum of PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138, and 180) and PBDEs are summarized in Table 2. PAHs were the most abundant compounds at all altitudes, with mean values ranging from 90 to 300 ng L⁻¹,

Table 1. Sampling Site Location and Physical Properties of the Snowpacks

site	latitude (N)	longitude (E)	altitude (m asl) ^a	temp. (°C) ^b	SWE (cm) ^c	snow density (kg L ⁻¹) ^c	SSA (cm ² g ⁻¹) ^c	particles (mg L ⁻¹) ^c
below Skalnaté Pleso	49°11'22.30"	20°14'11.90"	1683	-1.9	108 ± 8	0.35 ± 0.00	123 ± 0.6	0.92 ± 0.04
Skalnaté Pleso meteorological st.	49°11'23.76"	20°14'3.18"	1787	-2.6	107 ± 1	0.40 ± 0.01	97.1 ± 2.9	1.44 ± 0.18
above Skalnaté Pleso	49°11'26.30"	20°13'56.50"	1840	-2.9	115 ± 10	0.38 ± 0.03	104 ± 18	1.81 ± 0.77
Lomnica Pass	49°11'25.38"	20°13'7.56"	2150	-5.0	111 ± 3	0.45 ± 0.00	68.0 ± 0.7	1.08 ± 0.15
above Lomnica Pass	49°11'26.34"	20°12'53.58"	2300	-6.1	118 ± 3	0.38 ± 0.03	106 ± 14	2.51 ± 0.89
Lomnica Peak	49°11'42.54"	20°12'47.76"	2634	-8.3	113 ± 2	0.41 ± 0.00	88.8 ± 2.2	2.48 ± 0.29

^a Meters above sea level. ^b Mean temperature from October to April estimated from data measured at the Skalnaté Pleso meteorological station assuming temperature lapse rate of 0.68 °C/100 m. ^c Mean value from duplicate samples at each site. SWE, snow water equivalent; SSA, snow specific surface area estimated using the equation reported for alpine snow.²⁹

Table 2. Mean Concentrations of Organic Contaminants Measured in the Tatras Mountains Snowpacks^a

site	sample year	altitude (m asl) ^b	PCBs ^c	HCHs ^d	endosulfans ^e	HCB	PBDEs ^f	BDE 209	PAHs ^g
Tatra Mountains (This Study)									
below Skalnaté Pleso station	2005	1683	550	30	12	5.8	53	2040	90
observator Skalnaté Pleso station		1787	660	40	16	4.4	64	675	115
above Skalnaté Pleso		1840	690	26	20	3.4	119	1220	120
Lomnica Pass		2150	1045	34	12	5.8	52	670	130
above Lomnica Pass		2300	795	54	20	9.9	80	1675	120
Lomnica Peak		2634	1630	75	24	6.2	112	1060	305
Other Remote Sites									
Pyrenees (Spain) ²⁶	1998	2240	217	520		10		2040	90
Alps (Austria) ²⁶	1997	2417	730	1100		BDL		675	115
Alps (Switzerland) ²⁶	1997	2519	2200	500		BDL		1220	120
Tatra (Slovakia) ²⁶	1998	2000	200	22		7.1		670	130
Maladeta (Spain) ⁴⁹	2005	1820–3196	380–590	190–370				1675	120
Colle del Lys (Monte Rosa, Alps) ⁵⁶	2003	4250	15.9–243	10.7–234		2.6–5.8		1060	305
Banff National Park (Canada) ⁵⁷	1997			490	360 ^j	16			
parks across the western U.S. ¹³	2003–4	430–3240	9.3–64 ^h	BDL–400	50–1500	3.0–70			
Mt. Xixabangma (the Himalayas) ⁵⁸	2005	6720	90–340	BDL					8.9–97
Rocky Mountains (Canada) ⁸	1996		1100–1400 ⁱ	170–430	490 ^j				
Eastern Italian Alps ³⁸	2005								
rural and remote sites		600–2150							15–98
urban sites		280–460							57–239

^a Values in pg L⁻¹ except for PAHs (ng L⁻¹). Snow concentrations reported from other regions are included for comparison. ^b Meters above sea level. ^c Sum of seven congeners. ^d Sum of α -HCH and γ -HCH. ^e Sum of α -endosulfan, β -endosulfan and endosulfan sulfate. ^f Sum of all PBDE congeners found except BDE 209. ^g Sum of 20 PAHs parent compounds (Figure S1). ^h Sum of 4 congeners. ⁱ Sum of 40 congeners. ^j α -endosulfan. BDL, below detection limit.

1 order of magnitude higher than the other compounds. PCBs and BDE 209 were the dominant organohalogen contaminants, with concentrations of 550–1600 pg L⁻¹ and 670–2000 pg L⁻¹, respectively. Low-brominated PBDEs, endosulfans, HCHs and HCB were also found in all samples, at lower concentrations (Table 2). The high PAH concentrations were similar to the levels found in urban areas and were consistent with the concentrations of PAH in air (5.15 ng m⁻³ for gas+particulate phase),³¹ sediments (13–18 μ g g⁻¹ dw),²⁷ lake water (12 ng L⁻¹ for dissolved+suspended particles)³² and aquatic organisms (33 ng g⁻¹ ww)³³ from this region. These levels may reflect the influences of different sources, such as industrial emissions from the Black Triangle and domestic heating (burning of wood and coal).³⁴

The concentrations of PCBs and of HCB fall within the range of values reported in snow from remote regions, whereas the concentrations of past and current use pesticides (HCHs and endosulfans) are lower than those found in previous studies.

The annual snow deposition fluxes of these pollutants (expressed in μ g m⁻² yr⁻¹) can be calculated by multiplying their concentrations in snow by the SWE, and then normalizing the value to 1 year. The PAH deposition in the snowpack samples ranged from 120 to 590 μ g m⁻² yr⁻¹. These values are high relative to those reported in other mountain areas, such as the western U.S. (0.005–310 μ g m⁻² yr⁻¹)³⁵ or west-central Europe (4.2–37 μ g m⁻² yr⁻¹).²⁶ Similar deposition fluxes were observed for PCBs (1.0–3.2 μ g m⁻² yr⁻¹) and BDE 209 (1.2–3.7 μ g m⁻² yr⁻¹); however, the deposition flux values of the

other pollutants were 1 order of magnitude lower: total HCHs ($0.04\text{--}0.16\ \mu\text{g m}^{-2}\ \text{yr}^{-1}$); total endosulfans ($0.02\text{--}0.05\ \mu\text{g m}^{-2}\ \text{yr}^{-1}$); total BDEs excluding BDE 209 ($0.09\text{--}0.24\ \mu\text{g m}^{-2}\ \text{yr}^{-1}$); and HCB ($0.01\text{--}0.02\ \mu\text{g m}^{-2}\ \text{yr}^{-1}$).

Compound Distributions. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.* The relative PAH distributions were rather uniform along the entire snow altitudinal transect (SI, Figure S1). Fluoranthene (Fla) was the most abundant compound, followed by pyrene (Pyr), and phenanthrene. These three compounds, which are mainly present in the gas phase of the atmosphere,³⁶ represented 40% of the total PAH content. Other parent PAHs compounds, such as chrysene + triphenylene (Chr + Tri) (10%), benzo[b+j]fluoranthene (8.0%), benzo[k]fluoranthene (6.9%), benzo[a]pyrene (B[a]P) (3.6%), benzo[e]pyrene B[e]P (5.5%), indeno[1,2,3-cd]pyrene (4.5%), and benzo[ghi]perylene (3.3%), were consistently found at all altitudes. These compounds are generally present in the atmospheric particulate phase.³⁷ The presence of all these compounds in the snow samples confirmed that snow is an efficient scavenger of gas phase and particulate phase PAHs. The observed average distribution was similar to that of PAH mixtures found in other studies from high-mountain areas in Europe^{26,38} or North America³⁵ and evidenced enhanced deposition of low molecular weight compounds at low temperatures, mainly due to the increase of more volatile PAH content in atmospheric particles, which will be deposited by the falling snow, and the snow scavenging of gas phase compounds.

The PAH distributions in these snowpacks were also characterized by the high relative abundance of the reactive PAHs. Pyr, Benz[a]anthracene (B[a]A) and B[a]P are more susceptible to photodegradation than their corresponding isomers, Fla, Chr+Tri and B[e]P, respectively.³⁹ In general, higher ratios of Pyr/(Pyr+Fla), B[a]A/(Chr+Tri+B[a]A) and B[a]P/(B[e]P+B[a]P) were found in the Tatra snowpacks than those observed in lake waters or soils collected in this region, indicating a higher proportion of the more chemically labile isomers in the former environmental compartment (SI Table S1). These snowpack PAH ratios were close to those found in air samples (particle + gas phase) collected at Skalnaté Pleso meteorological station³¹ (Figure 1: Sampling Site S). This agreement showed a good preservation of the atmospheric PAH composition in snow after deposition. Furthermore, PAHs in the atmosphere of the Tatra Mountains were found in higher concentrations in winter,³¹ the season of the highest snow precipitation. Therefore, it was concluded that snowpacks store airborne PAH and preserve the more labile congeners. In the warm season, upon snowmelt, these mixtures are released into freshwater and into soils, representing a significant fraction of the annual PAH influx to this mountain ecosystem. Degradation of the more labile compounds occurs at higher temperature in these compartments, as evidenced by the observed PAH ratios^{32,40} (SI Table S1).

Polychlorinated Diphenyl Ethers. Fourteen PBDE congeners (BDEs 17, 28, 47, 66, 71, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 190, and 209) were measured in the snowpack. However, only BDEs 47, 99, 100, 183, and 209 were consistently found in all samples above the detection limit. BDE 209 showed the highest levels and the highest range of variation among all the organohalogen compounds (Table 2). The relatively high concentrations of this extremely low volatile compound in the snowpack reveals its capacity for transport to remote sites.

The sum concentration of BDEs 47, 99, 100, and 183 ranged from 52 to 119 pg L^{-1} . Similar levels were found for BDE 47 ($17\text{--}48\ \text{pg L}^{-1}$) and BDE 99 ($16\text{--}51\ \text{pg L}^{-1}$). BDE 100

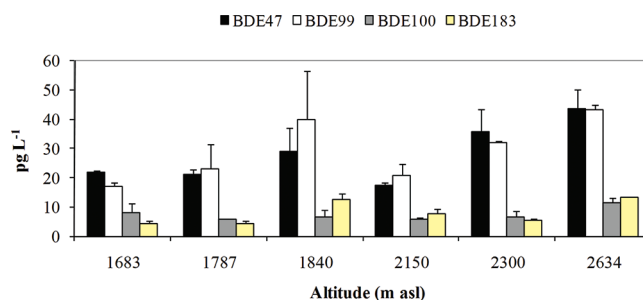


Figure 2. Mean concentrations of PBDEs in the snowpack at different altitudes.

concentrations ranged from 5.1 to 13 pg L^{-1} , whereas those of BDE 183 ranged from 3.6 to 14 pg L^{-1} (Figure 2).

BDE congeners 47, 99, and 100 represent 95–99% of the total BDEs in the technical penta-BDE mixture, whereas BDE 183 is the major congener (42%) in the technical octa-BDE mixture;⁴¹ both of these mixtures were banned in the European Union in 2004, just before the snow had been sampled. BDE 209 is the dominant compound in the technical deca-BDE mixture (from 92 to 97% of the total BDE content⁴¹), which was banned in July 2008.⁴² Therefore, the PBDE composition in the Tatra snow was consistent with the composition of these potential sources in Europe. The less-brominated compounds can also be formed from the environmental degradation of deca-BDE,⁴³ which may also have contributed to the presence of these compounds in the Tatra snowpacks.

Hexachlorocyclohexanes. HCH was used as a commercial insecticide. Past usage of HCHs involved the HCH technical mixture, where α -HCH was the dominant stereoisomer with an α -HCH/ γ -HCH ratio of 4–7. This mixture was replaced by lindane, which consisted almost entirely on the γ -isomer. Therefore the ratio of α -HCH/ γ -HCH is often used for discriminating between technical HCH versus lindane contributions.⁴⁴

α - and γ -HCH were detected in all snow samples. In all cases, the concentration of γ -HCH ($9.1\text{--}48\ \text{pg L}^{-1}$) was higher than that of α -HCH ($4.4\text{--}34\ \text{pg L}^{-1}$), except for in one of the snowpack samples taken at the highest altitude site. The α -HCH/ γ -HCH ratios ranged from 0.22 to 1.58 which is far below the values measured in the technical HCH mixture. This is consistent with the phasing out of technical HCH in Europe and the subsequent use of lindane.

Endosulfans. The mixtures of these insecticides in the snow samples were dominated by endosulfan sulfate ($6.2\text{ to }13.8\ \text{pg L}^{-1}$), which represented 50–70% of this group of compounds in the snowpack. β -endosulfan was less abundant ($3.4\text{--}9.1\ \text{pg L}^{-1}$) and the α -isomer exhibited the lowest concentrations ($0.61\text{--}3.9\ \text{pg L}^{-1}$). The predominance of endosulfan sulfate and the low concentrations of the α - and β -isomers may indicate past uses or, more likely, contributions from long-range transport of the commercial insecticide (dominated by α -endosulfan (64–67%) and β -endosulfan (29–32%)) from distant sources. In this sense, endosulfan sulfate was the only compound found in the water column of Lake Ladove, a high mountain lake situated in the Tatra Mountains, whereas the α - and β -isomers were detected in other remote lake waters from Central and Southern Europe.³²

The dominance of β -endosulfan over the α -isomer (α/β ratio: 0.14–0.43), does not coincide with either the composition of the technical mixtures or the composition of the air in the Tatra Mountains, where the α -isomer is generally found in higher

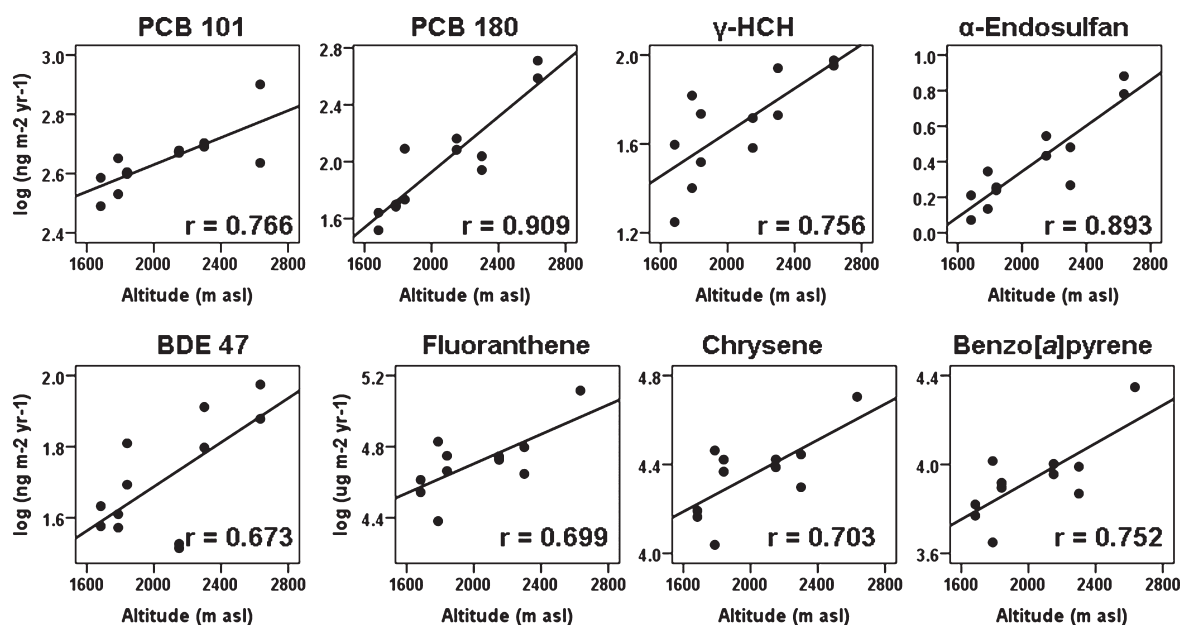


Figure 3. Representation of log-transformed snow deposition fluxes of selected organic pollutants ($\text{ng m}^{-2}\text{yr}^{-1}$) versus sampling site altitudes. r = correlation coefficients.

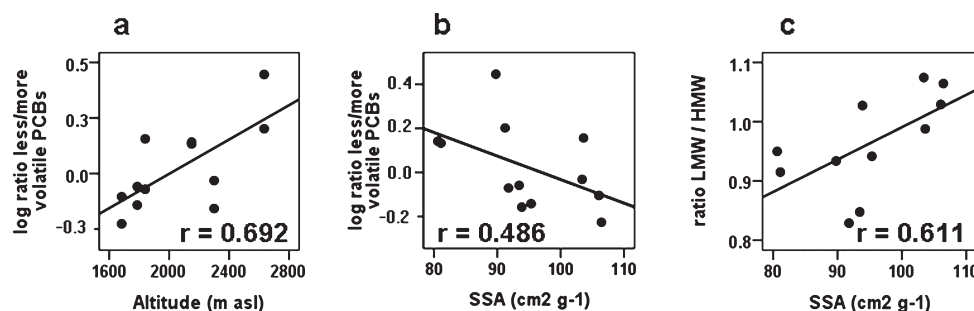


Figure 4. Representation of a) log-transformed ratios of less volatile to more volatile PCBs ($\Sigma(153,138,180)/\Sigma(52,101,118)$) and sampling site altitudes; b) log-transformed ratios of less volatile to more volatile PCBs and snow specific surface area; and c) log-transformed ratios of low to high molecular weight PAHs and snow specific surface area. r = correlation coefficients.

abundance.⁴⁵ The higher aqueous solubility and lower Henry's Law constant of the β -isomer relative to those of α -endosulfan (see SI Table S2) may result in the preferential deposition of the former in both dry and wet processes. This effect, together with the higher volatilization potential of the α -isomer from solid and aqueous surfaces, may explain the dominance of β -endosulfan in the snowpack samples.⁴⁶

Endosulfan was extensively used in Canada, India, and China. Recently it has been included in the list of chemicals banned under the Stockholm Convention with some specific exemptions.⁴⁷ Their presence in these snowpacks from the Tatras indicates that they are persistent enough to be transported to remote sites.

Contaminant Distribution along the Altitudinal Transect. The coefficients of variation (CVs) for replicate samples taken at each site ranged from 12 to 24% for all compounds except for α -HCH (mean value: 37%) and BDE 209 (up to 90%). The values for PAHs and OCs were similar to those reported in other studies^{13,48} and may reflect the great heterogeneity of snow. Accordingly, identification of snow concentration differences between sites with statistical significance requires average sample concentration differences of at least 30%.

Organohalogen Compounds. Previous studies indicate that concentrations of semivolatile organic compounds in snow tend to increase with altitude;^{8,21,49,50} this same trend was observed in the Tatras Mountains samples, in which consistent altitudinal gradients of contaminant concentrations in snow were observed for almost all compounds except HCB, α -HCH, BDE 209 and endosulfan sulfate (Figure 3 and SI Table S2). Regression analysis between log deposition fluxes and altitude showed statistically significant positive correlation coefficients ($p < 0.05$) in all these cases except for BDE 100 (significance at $p < 0.1$).

Concerning the PCBs, in the sites of highest elevation, the less volatile congeners had accumulated at higher levels than did the more volatile ones (Figure 4a). PCB 101 was the most abundant compound at the lowest sites (1683–1840 m asl) and PCB 138 was the dominant congener at the highest sites (2150–2634 m asl). This trend could be related to postdepositional processes, which ultimately determine the chemical burden in the snowpack. Revolatilization of the most volatile compounds during snow aging results in less volatile compounds remaining in the snow until spring melt.²⁰ Moreover, revolatilization is more significant in snow than in other media because the snow-air partition

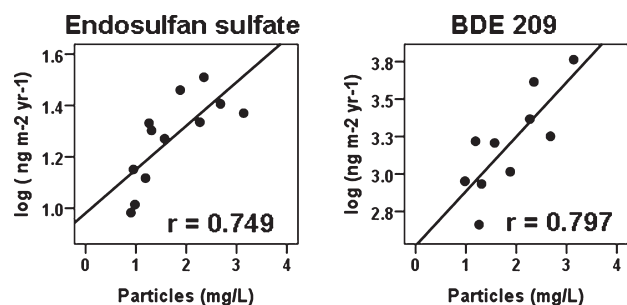


Figure 5. Relation between log-transformed deposition of BDE 209 and endosulfan sulfate ($\text{ng m}^{-2}\text{yr}^{-1}$) versus concentration of particles (mgL^{-1}) in the snowpack. r = correlation coefficients.

coefficients (K_{ia}) of organic compounds are lower than the corresponding soil–air and vegetation–air partition coefficients.¹⁷ Thus, there is a trend between the SSA of the snowpacks and the ratio of low to high volatility PCBs ($\Sigma(153,138,180)/\Sigma(52,101,118)$); however, this trend is not statistically significant (Figure 4b). The differences in SSA between the sampled snowpacks were low, which complicates regression analysis. However, lower SSA values correspond to enhanced selective enrichment of less volatile PCBs, which is consistent with the lower capacity of aged snow to retain the more volatile compounds. Snow aging might also be responsible for the lack of altitudinal correlation observed for HCB and for α -HCH. Both compounds showed higher than expected concentrations in the lowest altitude sites, those with the highest SSA values. Differences between HCH isomers are likely related to the higher volatility and Henry's Law constant of α -HCH than γ -HCH, which will increase the preferential volatilization of the α -isomer during snow aging (see SI Table S2).

Therefore, cold trapping is the dominant factor that influences the distribution of pollutants in the snow accumulated in the studied mountain slope, despite the fact that snow aging partly counteracts this effect in the case of more volatile compounds.

The same trapping-altitude trend was also observed for the PBDEs. To the best of our knowledge, this is the first report of statistically significant altitudinal correlations of PBDEs in snow that involve higher concentrations and deposition fluxes at higher elevation. Interestingly, although recent studies on the PBDE content in fish from lakes distributed along an altitudinal transect in the Tatra Mountains did not show any correlation with altitude,²² similar analyses performed on fish from the Pyrenees did show a clear altitude dependence for PBDEs.^{22,51} The difference observed in these mountain ranges has been attributed to later use of these compounds in the Tatra Mountains than in Pyrenees. The discrepancy between the altitudinal PBDE distributions in snowpacks and fish from the Tatra Mountains may result from differences among these environmental compartments. Snow deposition has a direct scavenging effect on air pollutants and stores the atmospheric deposition accumulated during the cold seasons, when temperatures are low. Contrariwise, chemical accumulation in fish stems from more complex processes during both the cold and warm seasons, and statistically significant temperature dependence may require the combined interaction of concentration differences over long time periods.⁵²

Endosulfan sulfate and BDE 209 did not show a defined altitudinal trend. The deposition flux of each compound showed a statistically significant positive correlation ($p < 0.05$) with particle concentrations (Figure 5), which is consistent with their low vapor pressure and high octanol-air partition coefficient

(K_{oa} ; see SI Table S2). In the atmosphere these compounds are almost entirely associated to aerosols⁵³ and their long-range transport follows that of particles. Once in the snow, their high K_{oa} keeps them bound to particulate organic matter. Thus, their distribution in the snowpack will be largely controlled by particle abundance.³⁰

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. As observed for organohalogen compounds, good correlations were found between individual PAH deposition fluxes and the altitudes of the sampling sites (Figure 3). Linear regression analyses of log-transformed PAH deposition fluxes and altitudes indicated statistically significant positive correlation coefficients ($p < 0.05$) (SI Table S2). In addition, a statistically significant positive correlation was found between the ratio of low to high molecular weight PAHs (LMW-PAHs – from acenaphthylene to Pyr- and HMW-PAHs – from B[a]A to coronene-, respectively), on one hand, and SSA, on the other ($p < 0.05$, Figure 4c). This result is consistent with the previously mentioned observations with organohalogen compounds and shows that snow aging also involves the preferential loss of the more volatile PAHs.

Particle content only showed statistically significant correlations ($p < 0.05$) for fluorene and acenaphthylene, which contrasts with the important role of particles in the atmospheric transport and fate of PAHs, mainly for HMW compounds.^{5,54} The relative importance between vapor and particle scavenging by the falling snow is controlled by the relative magnitude of the K_{oa} and the K_{ia} coefficients.³⁰ Despite the relatively high K_{oa} of these compounds, their high K_{ia} values (SI Tables S2) involve a dominance of the vapor over particle scavenging processes due to their relatively strong snow surface sorption. Therefore wet gaseous deposition predominates over particle association.⁵⁵ Thus, the deposition fluxes of the PAHs found in the Tatra snowpacks correlated well with altitude, but they only correlated well with particle content in a few cases.

■ ASSOCIATED CONTENT

S Supporting Information. Further information on analytical methods, mean qualitative PAH distributions in snowpack, PAH isomeric ratios, selected physical-chemical properties of the studied compounds, and regression analysis of the log-transformed deposition of POPs in snow versus the altitude of the sampling site. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +34 93 400 61 22; fax: +34 93 204 59 04; e-mail: pilar.fernandez@cid.csic.es.

■ ACKNOWLEDGMENT

We thank 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 provided jointly by Banco Santander Central Hispano and the CSIC.

REFERENCES

- (1) Scheringer, M.; Jones, K. C.; Matthies, M.; Simonich, S.; Van De Meent, D. Multimedia partitioning, overall persistence, and long-range transport potential in the context of POPs and PBT chemical assessments. *Integr. Environ. Assess. Manage.* **2009**, *5* (4), 557–576.
- (2) www.pops.int Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)-as amended in 2009 (accessed August 23, 2011).
- (3) Simonich, S. L.; Hites, R. A. Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science* **1995**, *269*, 1851–1854.
- (4) Wania, F.; Mackay, D. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio* **1993**, *22*, 10–18.
- (5) Fernández, P.; Carrera, G.; Grimalt, J. O.; Ventura, M.; Camarero, L.; Catalán, J.; Nickus, U.; Thies, H.; Psenner, R. Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 3261–3267.
- (6) Carrera, G.; Fernández, P.; Grimalt, J. O.; Ventura, M.; Camarero, L.; Catalán, J.; Nickus, U.; Thies, H.; Psenner, R. Atmospheric deposition of organochlorine compounds to remote high mountain lakes of Europe. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (11), 2587–2588.
- (7) 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* (13), 2690–2697.
- (8) Blais, J. M.; Schindler, D. W.; Muir, D. C. G.; Kimpe, L. E.; Donald, D. B.; Rosenberg, B. Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada. *Nature* **1998**, *395*, 585–588.
- (9) Davidson, D. A.; Wilkinson, A. C.; Blais, J. M.; Kimpe, L. E.; McDonald, K. M.; Schindler, D. W. Orographic cold-trapping of persistent organic pollutants by vegetation in mountains of western Canada. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37* (2), 209–215.
- (10) Grimalt, J. O.; Borghini, F.; Sanchez-Hernandez, J. C.; Barra, R.; Garcia, C. J. T.; Focardi, S. Temperature dependence of the distribution of organochlorine compounds in the mosses of the Andean Mountains. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 5386–5392.
- (11) Estellano, V. H.; Pozo, K.; Harner, T.; Franken, M.; Zaballa, M. Altitudinal and seasonal variations of persistent organic pollutants in the Bolivian Andes Mountains. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (7), 2528–2534.
- (12) Wang, P.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Wang, T.; Li, X.; Li, Y.; Ding, L.; Jiang, G. Altitude dependence of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface soil from Tibetan Plateau, China. *Chemosphere* **2009**, *76* (11), 1498–1504.
- (13) 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* (10), 3174–3180.
- (14) 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* (1), 3–16.
- (15) Franz, T. P.; Eisenreich, S. J. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (12), 1771–1778.
- (16) Lei, Y. D.; Wania, F. Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals? *Atmos. Environ.* **2004**, *38* (22), 3557–3571.
- (17) Stocker, J.; Scheringer, M.; Wegmann, F.; Hungerbühler, K. Modeling the effect of snow and ice on the global environmental fate and long-range transport potential of semivolatile organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (17), 6192–6198.
- (18) Halsall, C. J. Investigating the occurrence of persistent organic pollutants (POPs) in the arctic: Their atmospheric behaviour and interaction with the seasonal snow pack. *Environ. Pollut.* **2004**, *128* (1–2), 163–175.
- (19) Herbert, B. M. J.; Halsall, C. J.; Villa, S.; Jones, K. C.; Kallenborn, R. Rapid changes in PCB and OC pesticide concentrations in Arctic snow. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 2999–3005.
- (20) Burniston, D. A.; Strachan, W. J. M.; Hoff, J. T.; Wania, F. Changes in surface area and concentrations of semivolatile organic contaminants in aging snow. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (14), 4932–4937.
- (21) Hageman, K. J.; Hafner, W. D.; Campbell, D. H.; Jaffe, D. A.; Landers, D. H.; Simonich, S. M. Variability in pesticide deposition and source contributions to snowpack in western U.S. national parks. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (12), 4452–4458.
- (22) Gallego, E.; Grimalt, J. O.; Bartrons, M.; Lopez, J. F.; Camarero, L.; Catalan, J.; Stuchlik, E.; Battarbee, R. Altitudinal gradients of PBDEs and PCBs in fish from European high mountain lakes. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (7), 2196–2202.
- (23) Bartrons, M.; Grimalt, J. O.; Catalan, J. Concentration changes of organochlorine compounds and polybromodiphenyl ethers during metamorphosis of aquatic insects. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (17), 6137–6141.
- (24) de Wit, C. A.; Alae, M.; Muir, D. C. G. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. *Chemosphere* **2006**, *64* (2), 209–233.
- (25) Wania, F.; Dugani, C. B. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: A comparison of four multimedia models. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, *22* (6), 1252–1261.
- (26) Carrera, G.; Fernández, P.; Vilanova, R. M.; Grimalt, J. O. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 245–254.
- (27) Fernández, P.; Vilanova, R. M.; Grimalt, J. O. Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33* (21), 3716–3722.
- (28) Zasadni, J.; Klapya, P. An attempt to assess the modern and the Little Ice Age climatic snowline altitude in the Tatra Mountains. *Landform Anal.* **2009**, *10*, 124–133.
- (29) Domine, F.; Taillandier, A. S.; Simpson, W. R. A parameterization of the specific surface area of seasonal snow for field use and for models of snowpack evolution. *J. Geophys. Res.* **2007**, *112* (F2), F02031.
- (30) Daly, G. L.; Wania, F. Simulating the influence of snow on the fate of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 4176–4186.
- (31) van Drooge, B. L.; Fernández, P.; Grimalt, J. O.; Stuchlik, E.; Garcia, C. J. T.; Cuevas, E. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in remote European and Atlantic sites located above the boundary mixing layer. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2010**, *17*, 1207–1216.
- (32) Fernández, P.; Carrera, G.; Grimalt, J. O. Persistent organic pollutants in remote freshwater ecosystems. *Aquat. Sci.* **2005**, *67*, 263–273.
- (33) Vives, I.; Grimalt, J. O.; Fernández, P.; Rosseland, B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish from remote and high mountain lakes in Europe and Greenland. *Sci. Total Environ.* **2004**, *324*, 67–77.
- (34) Umlauf, G.; Christoph, E. H.; Eisenreich, S. J.; Mariani, G.; Paradiz, B.; Vives, I. Seasonality of PCDD/Fs in the ambient air of Malopolska Region, southern Poland. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2010**, *17*, 462–469.
- (35) Usenko, S.; Simonich, S. L. M.; Hageman, K. J.; Schrlau, J. E.; Geiser, L.; Campbell, D. H.; Appleby, P. G.; Landers, D. H. Sources and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to western U.S. national parks. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (12), 4512–4518.
- (36) van Drooge, B. L.; Grimalt, J. O.; Torres-García, C.; Cuevas, E. Semivolatile organochlorine compounds in the free troposphere of northeastern Atlantic. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (6), 1155–1161.
- (37) Aceves, M.; Grimalt, J. O. Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2896–2908.
- (38) Gabrieli, J.; Decet, F.; Luchetta, A.; Valt, M.; Pastore, P.; Barbante, C. Occurrence of PAH in the seasonal snowpack of the eastern Italian Alps. *Environ. Pollut.* **2010**, *158* (10), 3130–3137.
- (39) Masclat, P.; Mouvier, G.; Nikolaou, K. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* **1986**, *20* (3), 439–446.
- (40) Quiroz, R.; Grimalt, J. O.; Fernández, P.; Camarero, L.; Catalan, J.; Stuchlik, E.; Thies, H.; Nickus, U. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from European high mountain areas. *Water, Air, Soil Pollut.* **2011**, *215*, 655–666.
- (41) LaGuardia, M. J.; Hale, R. C.; Harvey, E. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used

penta-, octa-, and Deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (20), 6247–6254.

(42) de Wit, C. A.; Herzke, D.; Vorkamp, K. Brominated flame retardants in the Arctic environment—Trends and new candidates. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408* (15), 2885–2918.

(43) Wang, X.-M.; Ding, X.; Mai, B.-X.; Xie, Z.-Q.; Xiang, C.-H.; Sun, L.-G.; Sheng, G.-Y.; Fu, J.-M.; Zeng, E. Y. Polybrominated diphenyl ethers in airborne particulates collected during a research expedition from the Bohai Sea to the Arctic. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (20), 7803–7809.

(44) Jantunen, L. M.; Helm, P. A.; Kylin, H.; Bidleman, T. F. Hexachlorocyclohexanes (HCHs) in the Canadian Archipelago. 2. Air–water gas exchange of a- and g-HCH. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (2), 465–470.

(45) van Drooge, B. L.; Grimalt, J. O.; Camarero, L.; Catalan, J.; Stuchlik, E.; Torres-Garcia, J. Atmospheric semivolatile organochlorine compounds in European high mountain areas (central Pyrenees and High Tatras). *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 3525–3532.

(46) Weber, J.; Halsall, C. J.; Muir, D.; Teixeira, C.; Small, J.; Solomon, K.; Hermanson, M.; Hung, H.; Bidleman, T. Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408* (15), 2966–2984.

(47) <http://chm.pops.int/Implementation/NewPOPs/The9newPOPs/tabid/672/language/en-US/Default.aspx> (accessed August 2011).

(48) Herbert, B. M. J.; Halsall, C. J.; Fitzpatrick, L.; Villa, S.; Jones, K. C.; Thomas, G. O. Use and validation of novel snow samplers for hydrophobic, semi-volatile organic compounds (SVOCs). *Chemosphere* **2004**, *56*, 227–235.

(49) Grimalt, J. O.; Fernández, P.; Quiroz, R. Input of organochlorine compounds by snow to European high mountain lakes. *Freshwater Biol.* **2009**, *54*, 2533–2542.

(50) Fernández, P.; Grimalt, J. O. On the global distribution of persistent organic pollutants. *Chimia* **2003**, *57* (9), 514–521.

(51) Blais, J. M.; Charpentie, S.; Pick, F.; Kimpe, L. E.; Amand, A. S.; Regnault-Roger, C. Mercury, polybrominated diphenyl ether, organochlorine pesticide, and polychlorinated biphenyl concentrations in fish from lakes along an elevation transect in the French Pyrenees. *Ecotox. Environ. Saf.* **2006**, *63* (1), 91–99.

(52) Wania, F.; Westgate, J. N. On the mechanism of mountain cold-trapping of organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (24), 9092–9098.

(53) Gouin, T.; Thomas, G. O.; Chaemfa, C.; Harner, T.; Mackay, D.; Jones, K. C. Concentrations of decabromodiphenyls ether in air from Southern Ontario: Implications for particle-bound transport. *Chemosphere* **2006**, *64*, 256–261.

(54) Fernández, P.; Grimalt, J. O.; Vilanova, R. M. Atmospheric gas–particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (6), 1162–1168.

(55) Meyer, T.; Wania, F. Organic contaminant amplification during snowmelt. *Water Res.* **2008**, *42* (8–9), 1847–1865.

(56) Finizio, A.; Villa, S.; Raffaele, F.; Vighi, M. Variation of POP concentrations in fresh-fallen snow and air on an alpine glacier (Monte Rosa). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2006**, *63* (1), 25–32.

(57) Blais, J. M.; Schindler, D. W.; Muir, D. C. G.; Sharp, M.; Donald, D.; Lafrenière, M.; Braekevelt, E.; Strachan, W. M. J. Melting glaciers: A major source of persistent organochlorines to subalpine Bow Lake in Banff National Park, Canada. *Ambio* **2001**, *30* (7), 410–415.

(58) Wang, X. P.; Yao, T. D.; Wang, P. L.; Wei, Y.; Tian, L. D. The recent deposition of persistent organic pollutants and mercury to the Dasuopu glacier, Mt. Xixiabangma, central Himalayas. *Sci. Total Environ.* **2008**, *394* (1), 134–143.

Supporting Information

Long-range transported atmospheric pollutants in snowpacks accumulated at different altitudes in the Tatra Mountains (Slovakia)

LOURDES ARELLANO¹, PILAR FERNÁNDEZ^{*,1}, JOLANA TATOSOVA², EVZEN
STUCHLIK², AND JOAN O. GRIMALT¹

Number of pages: 8

Number of Figures: 1

Number of Tables: 2

1. Analytical procedures

1.1. Snow density and snow water equivalent.

The entire snowpack samples were obtained by adding snow subsamples taken consecutively over the entire vertical profile. Each subsample was collected using a stainless steel cube of known volume (1L). Snow density was determined by weighing each snow subsample.

Snow water equivalent expressed in m was calculated multiplying the snow density of each subsample (kg m^{-3}) by the depth (m) and dividing by the density of water (kg m^{-3}). This parameter was used to calculate deposition fluxes of POPs ($\mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$) by applying the equation

$$C_{\text{snow}}(\mu\text{gL}^{-1}) \times SWE(m) \times \frac{12 \times 10^3}{6}$$

where C_{snow} is the concentration of each compound in the snowpack in μgL^{-1} , SWE is the snow water equivalent expressed in m, $12/6$ is a ratio to normalize to 1 year as we estimated that snowpack samples corresponded to 6 months (from October to March), and 10^3 is a unit correction factor.

1.2 Extraction and clean-up.

Melted snow samples were filtered in situ through a pre-weighed glass-fibre filter (Whatman, GF/B, 45 mm diameter, 1 μm pore size). The dissolved phase compounds were recovered by solid-phase extraction with C_{18} adsorption disks (C_{18} Empore disks, 47 mm diameter, and 0.5 mm thickness) as described elsewhere.¹ Filters and extraction disks were transported frozen to the analytical laboratory.

Glass-fiber filters were freeze-dried and weighed for measuring total particle content in snow. They were subsequently extracted by sonication with dichloromethane:methanol (2:1) (3 x 10 mL, 20 min each). Pollutants adsorbed in the C_{18} disks were eluted sequentially with methanol, cyclohexane and dichloromethane.¹

Both phases were combined and purified by column adsorption chromatography with aluminium oxide after adding a recovery standard mixture of perdeuterated anthracene-d₁₀, benz[a]anthracene-d₁₂, benzo[b]fluoranthene-d₁₀, benzo[ghi]perylene-d₁₂, PCB 30 and PCB 209 (Dr. Erhenstopfer). Prior to instrumental analysis, samples were spiked with an internal standard mixture of PCB 142, Pyrene-d₁₀ and Perylene d-₁₂ dissolved in isooctane.

1.3. Instrumental analysis

PCBs, HCB and HCHs were analysed by gas chromatography with micro-electron capture detector (GC- μ ECD) (Agilent Technologies 6890 N). A detailed description of the chromatographic conditions is reported elsewhere.¹ Endosulfans (α - and β -isomers and endosulfan sulphate) and PBDEs congeners were analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry in negative ion chemical ionization (GC-MS-NICI) and selective ion recording modes (Trace DSQ Instrument Thermo Electron).

For PBDEs analysis a low bleed SGE-BPX5 MS fused silica capillary column (15 m long, 0.25 mm internal diameter and 0.10 μ m film thickness) was used. The initial oven temperature was 90°C, held during 1.5 min, followed by a first ramp of 20°C/min up to 200°C, a second ramp of 5°C/min up to 275 and a final ramp of 30°C/min up to 300°C with a hold time of 10 min. Injector, transfer line, and ion source temperatures were 270, 300 and 250°C, respectively. Helium was used as the GC carrier gas, and ammonia was used as reagent gas. Selected ions for compound identification and quantitation are reported elsewhere.²

PAHs were analyzed by GC-MS (Trace DSQ II Instrument Thermo Austin USA.) using a 60 m HP-5MS column (0.25 mm i.d. x 0.25 μ m film thickness). The oven temperature program was started at 90°C (held for 1 min) and increased to 120°C at 10°C/min, and then to 310°C at 6°C/min, held for 25 min. Injector, transfer line, and

ion source temperatures were 280, 270 and 250°C, respectively. Helium was the carrier gas (1.2 mL/min), and the injector operated in the splitless mode. Data were acquired in the electron impact and SIM mode.

Identification of organochlorine compounds (OCs) was confirmed by GC-MS-NICI. Optionally, this technique was used for quantification when interferences in the GC- μ ECD did not allow OC determination.

1.4. Quality control and assurance.

Quantification was performed by the internal standard method. A series of field and procedural blanks were conducted at each sampling site and processed together with the samples. For field blanks polyfluoroalkoxy bags were filled with Milli-Q water during more than 2 hours, filtered and solid-phase adsorbed in parallel to real samples. In general, blank values represent less than 10% of snow concentrations. These values were used to determine method detection limits (MDL) that were established as 3 times the standard deviation of the blank levels. MDL ranged between 0.36 and 26 pg for PAH, 0.4-13 pg for PBDEs, 2.2-23 pg for PCBs, 0.3-11 pg for HCHs, 1.9 pg for HCB and 0.01-1.0 pg for endosulfans.

Recoveries of the analytical procedure were evaluated using the surrogate standards. Reported values were corrected by surrogate recoveries.

Table S1. Selected isomeric PAH ratios in snowpack samples compared with other environmental compartments from the Tatra Mountains

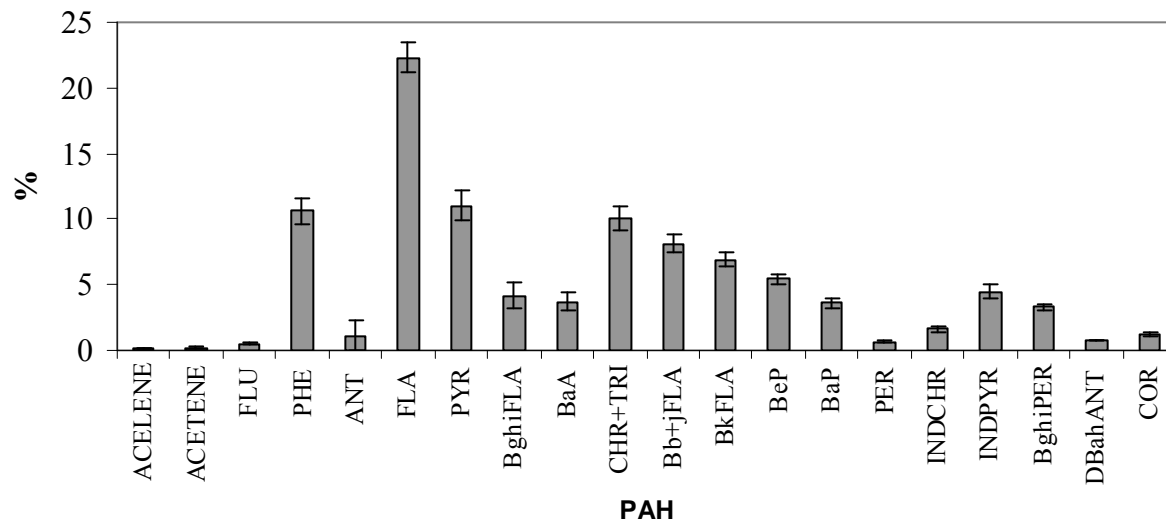
<i>PAH ratio</i>	<i>Snow (this study)</i> <i>n= 12</i>	<i>Lake Ladove water</i> ³ <i>n=5</i>	<i>Soils</i> ⁴ <i>n= 5</i>	<i>Air</i> ⁵ <i>n=9</i>
Pyr/ (Pyr+Fla)	0.33±0.03	0.18±0.06	0.23±0.04	0.30
B[a]A/ (B[a]A+Chr+Tri)	0.27±0.03	0.21±0.01	0.24±0.03	0.32
B[a]P/(B[a]P+B[e]P)	0.40±0.02	0.41±0.02	0.27±0.01	0.47

Table S2. Linear regression parameters for the log-transformed snow deposition fluxes of organohalogen compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons and sampling site altitudes. Selected physical-chemical properties of these compounds (snow interface-air partition coefficients, K_{ia} ; air-water partition coefficients, K_{aw} ; octanol-air partition coefficients, K_{oa} , and subcooled vapour pressures, P_L).

Compound	r	p	Log K_{ia}^a (m, -6.8°C)	Log K_{aw}^b (25°C)	Log K_{oa}^b (25°C)	P_L^b (Pa, 25°C)
PCB 52	0.694	0.012	-1.14	-1.82	8.14	1.37×10^{-2}
PCB 101	0.766	0.004	-0.74	-1.97	8.99	3.57×10^{-3}
PCB 118	0.639	0.025		-2.17	9.66	1.19×10^{-3}
PCB 153	0.831	0.001	-0.35	-2.04	9.62	4.62×10^{-4}
PCB 138	0.871	0.000	-0.23	-2.22	9.71	5.14×10^{-4}
PCB 180	0.909	0.000	0.11	-2.05	10.23	1.32×10^{-4}
HCB	0.254	0.425	-2.66	-1.51	7.34	6.87×10^{-2}
α -HCH	0.432	0.161	0.23	-3.56	7.46	2.45×10^{-1}
γ -HCH	0.756	0.004	0.22	-4.8	7.74	7.57×10^{-2}
α -Endosulfan	0.893	0.000		-3.55	8.49	4.4×10^{-3}
β -Endosulfan	0.739	0.006		-4.74	9.53	4.0×10^{-3}
Endosulfan sulphate	0.350	0.265		-4.78	10.41	$1.33 \times 10^{-9(c)}$
BDE 47	0.673	0.016	1.01	-3.35	10.53	2.66×10^{-4}
BDE 99	0.598	0.040		-3.67	11.31	4.57×10^{-5}
BDE 100	0.513	0.088		-3.81	11.13	3.99×10^{-5}
BDE 183					11.96	4.68×10^{-7}
BDE 209	0.011	0.973	4.69	-5.07	15.27	2.95×10^{-9}
Phenanthrene	0.686	0.020	-1.10	-2.86	7.57	9.57×10^{-2}
Anthracene	0.644	0.032	-1.13	-3.01	7.70	4.0×10^{-2}
Fluoranthene	0.699	0.017	-0.8	-3.32	8.72	5.63×10^{-3}
Pyrene	0.715	0.013	-0.23	-3.31	8.73	1.18×10^{-2}
Benzo[a]pyrene	0.752	0.008	2.01	-4.66	11.15	6.28×10^{-6}
Chrysene	0.703	0.016		-4.41	10.21	1.13×10^{-4}
Benzo[ghi]perylene	0.697	0.017	2.1	-5.2		

^aCalculated from ⁶ at -6.8°C. ^bFrom ^{7,8,9,10,11}. ^cFrom ¹².

Figure S1. Mean PAH distribution in snowpack samples (n= 12).



References.

- (1) Carrera, G.; Fernández, P.; Vilanova, R.; Grimalt, J. O., Analysis of Trace Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Compounds in Atmospheric Residues by Solid-Phase Disk Extraction. *J. Chromatogr* **1998**, *823*, 189-196.
- (2) Vizcaíno, E.; Arellano, L.; Fernández, P.; Grimalt, J. O., Analysis of whole congener mixtures of polybromodiphenyl ethers by gas chromatography-mass spectrometry in both environmental and biological samples at femtogram levels. *J. Chromatogr A* **2009**, *1216*, 5045-5051.
- (3) Fernandez, P.; Carrera, G.; Grimalt, J. O., Persistent organic pollutants in remote freshwater ecosystems. *Aquat. Sci.* **2005**, *67*, 263-273.
- (4) Quiroz, R.; Grimalt, J. O.; Fernández, P.; Camarero, L.; Catalan, J.; Stuchlik, E.; Thies, H.; Nichus, U., Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from European High Mountain Areas. *Water Air Soil Pol.* **2011**, *215*, 655-666.
- (5) van Drooge, B. L.; Fernández, P.; Grimalt, J. O.; Stuchlik, E.; García, C. J. T.; Cuevas, E., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in remote European and Atlantic sites located above the boundary mixing layer. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **2010**, *17*, 1207-1216.
- (6) Meyer, T.; Wania, F., Organic contaminant amplification during snowmelt. *Wat. Res.* **2008**, *42* (8-9), 1847-1865.
- (7) Daly, G. L.; Wania, F., Simulating the Influence of Snow on the Fate of Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 4176-4186.
- (8) Wania, F.; Dugani, C. B., Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, *22* (6), 1252-1261.
- (9) Shen, L.; Wania, F., Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for Organochlorine Pesticides. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50* (3), 742-768.
- (10) Beyer, A.; Wania, F.; Gouin, T.; Mackay, D.; Matthies, M., Selecting internally consistent physicochemical properties of organic compounds. *Environ. Toxicol. Chem.* **2002**, *21* (5), 941-953.
- (11) Xiao, H.; Li, N.; Wania, F., Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for alpha-, beta-, and gamma-Hexachlorocyclohexane. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49* (2), 173-185.
- (12) Mabey, W. R. et al, USEPA 440/4-81/014 (1981) pp 434.

ARTICULO 4

Atmospheric deposition of polybromodiphenyl ethers in remote mountain regions of Europe

Lourdes Arellano, Pilar Fernández, Jordi F. López, Neil Rose, Ulrike Nickus, Hansjörg Thies, Evzen Stuchlik, Lluís Camarero, Jordi Catalan, Joan O. Grimalt

Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 13 (2013), 22847-22892.
doi: 10.5194/acpd-13-22847-2013

El trabajo realizado se ha centrado en el estudio de los flujos de deposición atmosférica de PBDEs en cuatro zonas de alta montaña de Europa. En concreto se han investigado los niveles y composición de las mezclas de PBDEs depositadas, así como sus tendencias estacionales y geográficas, además de los factores medioambientales y meteorológicos que determinan los flujos de deposición de estos contaminantes. Finalmente se ha evaluado el posible origen o fuentes de contaminación de estos compuestos a partir del cálculo de las retro-trayectorias de las masas de aire para cada punto de muestreo, usando el modelo Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT).

Las muestras de deposición atmosférica total (seca+húmeda) se recogieron mensualmente de forma continua durante un período de dos años (2004-2006) en el Lago Redon (Pirineos, España), Gossenköllesee (Alpes, Austria), Lochnagar (Montes Grampianos, Escocia) y Skalnaté Pleso (Montañas Tatra, Eslovaquia). Las zonas de estudio incluyeron las distintas regiones geográficas y climáticas del continente europeo con el fin de obtener una descripción exhaustiva de las fuentes y procesos que influyen en el transporte y posterior deposición de PBDEs en las zonas remotas de alta montaña de Europa.

El BDE 209 fue el compuesto mayoritario en los cuatro puntos estudiados, con flujos de deposición mensual de $71,2 \text{ ngm}^{-2}\text{mo}^{-1}$ (Alpes), $97,1 \text{ ngm}^{-2}\text{mo}^{-1}$ (Pirineos), $119 \text{ ngm}^{-2}\text{mo}^{-1}$ (Escocia) y $162 \text{ ngm}^{-2}\text{mo}^{-1}$ (Montañas Tatra). Entre los congéneres con menor número de átomos de bromo destacan el BDE 47 y BDE 99, seguidos por BDE 100 y BDE 183. El flujo medio de la suma de estos 4 congéneres presentó valores similares en las

Capítulo 4- Resultados

cuatro zonas estudiadas, aunque con una elevada variabilidad durante el período de estudio: 24,2 $\text{ngm}^{-2}\text{mo}^{-1}$ (Montañas Tatra), 28,1 $\text{ngm}^{-2}\text{mo}^{-1}$ (Pirineos), 30,7 $\text{ngm}^{-2}\text{mo}^{-1}$ (Alpes) y 4,0 $\text{ngm}^{-2}\text{mo}^{-1}$ (Escocia). La composición de PBDEs detectada en la deposición atmosférica es consistente con los aportes de las principales mezclas comerciales de PBDEs utilizadas en Europa, pentaBDE y decaBDE. A pesar de ello, se ha podido determinar una cierta degradación fotolítica durante el transporte atmosférico de estos compuestos que se traduce en una disminución de la abundancia relativa del BDE 99 y, en menor grado, el BDE 47 con respecto a su proporción en la mezcla técnica pentaBDE. Estas transformaciones fueron más importantes en aquellos lugares ubicados por encima de los 2000 m snm, Lago Redon y Gossenköllesee, y en particular durante los períodos más cálidos.

El estudio de la influencia de las variables ambientales y meteorológicas sobre los flujos de deposición de PBDEs indicó una correlación positiva de estos y la deposición de partículas en Escocia y las Montañas Tatra. En este último punto también se detectaron correlaciones estadísticamente significativas con la precipitación, así como en el Lago Redon. Finalmente, los flujos de deposición de PBDEs medidos en las Tatra mostraron una buena correlación con la temperatura.

El estudio del origen de las masas de aire correspondientes a cada muestra de deposición mensual indicó una correlación estadísticamente significativa entre la deposición de PBDEs y el porcentaje de las retro-trayectorias provenientes del Atlántico Norte en las muestras recogidas en las regiones más occidentales del continente, Lochnagar y Lago Redon. Las correlaciones se observaron para todos los congéneres excepto el BDE 209 en Lochnagar, lo que indicaba la presencia de una fuente específica de este compuesto en Reino Unido. En el caso del Lago Redon, los coeficientes de regresión eran incluso mejores si únicamente se consideraban las masas de aire que provenían directamente de Estados Unidos y Canadá, sin cruzar sobre Gran Bretaña, considerada una fuente regional de PBDEs en el aire de Europa. En Skalnate y, en menor medida, el Lago Redon se registró también otra fuente importante de PBDEs proveniente de Europa Central.

This discussion paper is/has been under review for the journal Atmospheric Chemistry and Physics (ACP). Please refer to the corresponding final paper in ACP if available.

Atmospheric deposition of polybromodiphenyl ethers in remote mountain regions of Europe

L. Arellano¹, P. Fernández¹, J. F. López¹, N. L. Rose², U. Nickus³, H. Thies⁴, E. Stuchlik⁵, L. Camarero⁶, J. Catalan⁷, and J. O. Grimalt¹

¹Institute of Environmental Assessment and Water Research (ID/EA-CSIC), Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Catalonia, Spain

²Environmental Change Research Centre, University College London, Gower Street, London, WC1E 6BT, UK

³Institute of Meteorology and Geophysics, University of Innsbruck, Innrain 52, Innsbruck, Austria

⁴Institute of Zoology and Limnology, University of Innsbruck, Technikerstrasse 25, 6020 Innsbruck, Austria

⁵Hydrobiological Station, Institute for Environmental Studies, Charles University in Prague, P.O. Box 47, 388 01 Blatna, Czech Republic

⁶Centre for Advanced Studies of Blanes (CEAB-CSIC), Accés a la Cala St. Francesc 14, 17300-Blanes, Catalonia, Spain

⁷Centre for Ecological Research and Forestry Applications (CREAF), Campus UAB, Edifici C, 08193-Cerdanyola, Catalonia, Spain

22847

Received: 27 July 2013 – Accepted: 20 August 2013 – Published: 30 August 2013

Correspondence to: P. Fernandez (pilar.fernandez@idaea.csic.es)

Published by Copernicus Publications on behalf of the European Geosciences Union.

Abstract

Polybromodiphenyl ethers (PBDEs) were analyzed in bulk atmospheric deposition collected in four European remote mountain areas over a period of two years (2004–2006): Lake Redon (Pyrenees), Gossenköllesee (Alps), Lochnagar (Grampian Mountains) and Skalnaté (Tatras). In all sites, the PBDE distributions were dominated by BDE209. BDE47 and BDE99 were the major low-brominated congeners, followed by BDE100 and BDE183. This composition is consistent with predominant inputs from the commercial mixtures decaBDE and pentaBDE. The total congener site-averaged fluxes ranged between $100 \text{ ng m}^{-2} \text{ mo}^{-1}$ (Alps) and $190 \text{ ng m}^{-2} \text{ mo}^{-1}$ (Tatras).

Significant correlations between PBDE deposition and percent of North Atlantic backwards air mass trajectories in the collected samples of the westernmost sites, Lochnagar and Redon, suggested an impact of transcontinental transfer of these pollutants from North American sources into Europe. Skalnaté and, to a lower extent Redon, recorded another main PBDE source from central Europe corresponding to secondary emissions of the penta BDE commercial mixture. The fluxes of these secondary emissions were temperature dependent and correlated to total particle deposition and rainfall. Higher PBDE fluxes were observed at increasing temperature, particle deposition and precipitation. Another specific PBDE source was observed in United Kingdom and recorded in Lochnagar.

Photolytic degradation during transport decreased the relative abundance of BDE209 and modified the emitted pentaBDE technical mixtures by depletion of the relative composition of BDE99 and, to a lower extent, BDE47. The transformations were more intense in the sites located above 2000 m, Redon and Gossenköllesee, and, particularly, during the warm periods.

22849

1 Introduction

Polybromodiphenyl ethers (PBDEs) have been used as flame retardants in a variety of commercial products including polyurethane foam, plastics, electronics, and textile coating in furniture (de Wit, 2002). These additives are mixed with the product during manufacture, not being chemically bound to the material. Thus, they can be released into the environment during use and disposal (Prevedouros et al., 2004a; Batterman et al., 2009). They have been applied in three technical mixtures, pentaBDE, octaBDE and decaBDE. The former primarily consists of ten isomers dominated by the congeners BDE47 and BDE99 (> 70 %), the second contains BDE183 as major congener and the latter consists primarily of the fully brominated BDE209 (La Guardia et al., 2006). Commercial use of PBDEs began in late 1970s, with a global demand in 1999 of about 70 000 t (Alaee et al., 2003). Russia, Germany and the United Kingdom were the countries emitting most PBDEs in Europe. Total emissions in Europe were estimated to be 9.87 t in 2000 (Vestreng et al., 2006).

These compounds have been documented to have strong environmental persistence, lipophilicity and tendency to bioaccumulate in animals (Boon et al., 2002; Vives et al., 2004; Xia et al., 2008) and humans (Carrizo et al., 2007; Hites, 2004). In the last decades their environmental levels have increased significantly (Renner, 2000; Ikonomou et al., 2002; Usenko et al., 2007; Hassanin et al., 2005). Health concerns with these compounds are growing as consequence of reported results on developmental neurotoxicity in mice (Moser and Gee, 2007), hormonal disruption (Legler, 2008; Darnerud, 2008) and some evidences of impaired neuropsychological development in infants (Gascon et al., 2012). Initial studies suggested that BDE209 was too large to bioaccumulate and had a limited transport capacity (Wania and Dugani, 2003) being associated to the particle phase in the atmosphere (Gouin et al., 2006). However, recent studies have documented the widespread occurrence of this compound in the environment, even in locations far from the sites where it was produced or used (Breivik et al., 2006; Arellano et al., 2011; Bartrons et al., 2011). In addition, it has

22850

been observed to accumulate in organisms (Wan et al., 2013; Koenig et al., 2013; Tomy et al., 2009), including humans (Zhu et al., 2009; Vizcaino et al., 2011), and can be transformed into lower brominated congeners either in the environment (Schenker et al., 2008; Söderström et al., 2004) or in organisms (Roberts et al., 2011; Stapleton et al., 2004; Bartrons et al., 2012) giving rise to mixtures dominated by low brominated congeners such as those typically found in the pentaBDE and octaBDE mixtures.

In view of these properties, international regulatory actions have been implemented to restrict or eliminate the use and production of these compounds. PentaBDE and octaBDE were banned by the European Union (EU) in 2004, while deca BDE use was restricted in 2008 (EBFRIP, 2013). In 2004, the major US manufacturer voluntarily stopped production of pentaBDE and octaBDE, which were finally banned in several US states in 2006. A voluntary phase-out of decaBDE production is also expected in the USA by 2013 (EPA DecaBDE Phase-out Initiative, 2013). Moreover, several PBDE congeners have been included in the list of new persistent organic pollutants (POPs) under the Stockholm Convention (Stockholm Convention on POPs, 2013).

Atmospheric deposition is an important pathway for the incorporation of semivolatile organic compounds (SOCs) into aquatic and terrestrial ecosystems. This pathway has been shown to be relevant for the transfer of POPs, such as PCBs and PAHs, to remote background regions (Carrera et al., 2002; Fernandez et al., 2003; Usenko et al., 2010; Sun et al., 2006) but data on PBDEs is scarce (Meyer et al., 2011). Preliminary information on the occurrence of these compounds in remote regions far from their production and use sites provided evidence for their capacity for long-range transport, even in the case of BDE209, underlining the need for better understanding on atmospheric PBDE transfer modes and incorporation into terrestrial and aquatic environments. In this context, high mountain regions are useful sentinel environments for the characterization of the atmospheric pollution load, since these areas receive pollutant inputs primarily from regional or distant sources by means of long-range atmospheric transport (Fernandez and Grimalt, 2003; Fernandez et al., 2000).

22851

The present study aims to determine the PBDE fluxes and composition in bulk atmospheric deposition in four European high altitude mountain areas. These sites were chosen because they contain lakes which have been studied in the past (Grimalt et al., 2001; Gallego et al., 2007) and these previous studies provide complementary information on the long-range air transported pollutants in these areas. Seasonal and geographical trends, as well as the environmental and meteorological factors determining PBDE deposition fluxes have been investigated. Potential source regions for each site have been evaluated using the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model.

The selected sites are representative of the full range of climate and pollution gradients across Europe: Redon (Pyrenees) and Lochnagar (Grampian Mountains) situated in the southern and northern western periphery of the continent, respectively, and Gossenköllesee (Tyrolean Alps) and Skalnaté Pleso (Tatra Mountains) in central/eastern Europe. This four-site strategy provided a comprehensive description of the sources and processes influencing PBDE deposition in remote high altitude European areas.

2 Materials and methods

2.1 Sampling

Bulk atmospheric deposition samples were regularly collected at four remote European areas (Table 1): the Pyrenees, Alps, Tatras and Grampian Mountains. Monthly samples were taken at all sites from May 2004 to August 2006 except at Lochnagar where sampling was performed biweekly from June 2004 to March 2007. Meteorological parameters, namely air temperature and precipitation, were provided by automatic weather stations located at each site. Bulk atmospheric deposition samplers were placed 1.5 m above ground. Samples were filtered on site using pre-weighed Whatmann glass fiber filters (GF/B, 45 mm diameter, 1 µm retention size) to obtain total particle mass, and the

22852

filtrates were solid-phase-extracted with C₁₈ Empore disks (47 mm diameter, 0.5 mm thickness) as described elsewhere (Carrera et al., 1998).

2.2 Chemicals

Trace analysis solvents, isooctane, n-hexane, dichloromethane, cyclohexane, methanol and acetone, were from Merck (Darmstadt, Germany). Anhydrous sodium sulphate (analytical-reagent grade, Merck) and aluminium oxide were cleaned by Soxhlet extraction with dichloromethane:hexane (1:1, v/v, 24 h) and were activated by overnight heating at 450 °C and 120 °C, respectively. Glass fiber filters (47 mm diameter, 1 mm, GF/B, Whatman, Maidstone, UK) were kiln-fired at 400 °C for 12 h, weighted and wrapped into aluminium foil until use. Empore C18 extraction disks (47 mm diameter, 0.5 mm thickness) were from 3M Co. (St Paul, MN, USA).

The polybromodiphenyl ether Analytical Standard Solution EO-5103 was purchased from Cambridge Isotope Labs (CIL, Andover, MA, USA). The standard solution contains 14 PBDEs congeners being two tribromo BDEs (BDE17, and BDE28), three tetrabromo BDEs (BDE47, BDE66, and BDE71), three pentabromo BDEs (BDE85, BDE99, and BDE100), three hexabromo BDEs (BDE153, BDE154, and BDE138), two heptabromo BDEs (BDE183, and BDE190) and the decabromo BDE (BDE209). PCB142 and PCB209 were used as internal standard and recovery standard, respectively, both purchased from Dr. Ehrenstorfer (Ausburg, Germany).

2.3 Analytical methodology

PBDEs were extracted from the freeze-dried filters by sonication with dichloromethane:methanol (2:1) (3 × 10 mL, 20 min each), while compounds adsorbed onto the membrane extraction disks were eluted sequentially with methanol (5 mL), cyclohexane (5 mL) and dichloromethane (5 mL) as described elsewhere (Carrera et al., 1998). The filter extracts and eluates were mixed and dried over anhydrous sodium sulphate.

22853

A recovery standard PCB209 was added to the extracts. After that, they were vacuum-evaporated to near dryness and further purified by adsorption chromatography with aluminium oxide. Organohalogenated compounds were eluted with dichloromethane:hexane (1:19) and dichloromethane:hexane (2:1). The fractions were vacuum-evaporated to 1 mL and transferred to vials by a gentle stream of nitrogen. Prior to instrumental analysis, samples were spiked with the internal standard PCB142 dissolved in isooctane.

PBDE congeners were analysed on a gas chromatograph (Trace GC Ultra- Thermo Electron, Milan Italy) coupled to a mass spectrometer (MS DSQ Instrument Thermo Electron Corp., Austin, Texas, USA) in negative ion chemical ionization (GC-MS-NICI) and selective ion recording modes. 2 µL of each fraction were injected in split/splitless mode into a low bleed SGE-BPX5 MS fused silica capillary column (15 m long, 0.25 mm internal diameter and 0.10 µm film thickness) containing 5 % phenyl polysilphenylene-siloxane. A Siltek[®] deactivated retention gap from Restek Corp (Bellefonte, PA, USA) with a length of 1.5 m and an inner diameter of 0.32 mm was used for column protection. The oven temperature was programmed as follows: initial temperature 90 °C during 1.5 min, a temperature increase of 20 °C min⁻¹ up to 200 °C, followed by 5 °C min⁻¹ up to 275 °C and a final ramp of 30 °C min⁻¹ up to 300 °C, final time of 10 min. Injector, transfer line, and ion source temperatures were 270, 300 and 250 °C, respectively. Helium and ammonia were used as carrier and reagent gases, respectively. More details about selected ions and other instrumental conditions are described elsewhere (Vizcaino et al., 2009).

2.4 Quality control

PBDE determinations were performed by the internal standard method. A series of field and procedural blanks were conducted at each sampling site and processed together with the samples. For field blanks, bulk atmospheric deposition samplers were filled with 1 L of Milli-Q water, which was filtered and solid-phase extracted as a real sample. Extraction and analytical efficiency were evaluated by surrogate standard recoveries,

22854

ranging from 51 to 94 % (mean 70 %). Reported values were corrected by surrogate recoveries. Method detection limits were determined as 3 times the standard deviation of the signal corresponding to each congener in the blank samples, they ranged from 0.66 to 47 ng m⁻² mo⁻¹ (from 0.002 to 0.22 pg on column for low brominated compounds and 0.51 pg for BDE 209).

2.5 Back trajectory analysis

The three-day back trajectories were calculated by the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT data available at <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>) modelling system developed by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)'s Air Resources Laboratory (ARL) (Rolph, 2013; Draxler et al., 1998, 2013). The meteorological data used for computing the 6-hourly back-trajectories come from the FNL archive at the National Centre for Environmental Prediction (NECP) Global Data Assimilation System (GDAS) and from the Eta Data Assimilation System (EDAS).

The backward trajectories were calculated for each site every time that there was a precipitation event recorded by the automatic weather station (AWS) at the different sampling sites and every 2 days in the absence of precipitation. 72 h back-trajectories consisting of 12 end-points corresponding to the air mass location (longitude, latitude and altitude) at 6 h intervals were obtained for the four sampling sites. The selected altitudes to compute the trajectories were representative of the air masses above the sampling sites (3000 m above sea level, a.s.l., at Redon and Skalnate, 3500 m a.s.l. for Gossenköllesee and 2000 m a.s.l. at Lochnagar).

A hierarchical clustering (HC) method was used to classify horizontal trajectories using SPSS 15.0 software package, grouping the data into clusters. Altitude trajectories were classified according to their mean elevation into high altitude trajectories (more than 50 % of time above 1000 m a.s.l.) and low altitude trajectories (more than 50 % of time below 1000 m a.s.l.). The type of HC method used was agglomerative, and the result was calculated to provide the minimum variance within cluster and the maxi-

22855

imum variance between clusters. Cluster means were obtained using HYSPLIT model (Version 4) installed on a PC and run using its Graphical User Interface.

3 Results

3.1 Backwards air mass trajectories during the sampling periods

Air mass origin varied considerably between sites and within each site during sampling. Following the above mentioned calculation criteria, 465 trajectories were obtained for Gossenköllesee. They were classified into five groups (Fig. 1, Table 2): North Atlantic (air masses flowing from the North Atlantic Ocean, Greenland and north/northwest areas) which represented 17 % of the total calculated air masses during the studied period, north (United Kingdom, Sweden or/and Norway; 28 % of total), eastern Europe (mainly from Russia, Ukraine and Romania; 11 % of total), west (Atlantic Ocean and France; 11 % of total) and south/southwest (North Africa, South Atlantic Ocean, Mediterranean Sea and/or Iberian Peninsula; 33 %).

In Redon, 339 air mass trajectories were obtained and were classified into three groups: North Atlantic (from the North Atlantic Ocean, Greenland and north/northwest, which represented 38 % of the total calculated trajectories), eastern/central Europe (mainly from Germany, Czech Republic and Hungary; 11 % of total) and south (from North Africa, the Mediterranean Sea and/or the Iberian Peninsula; 51 %). In fact, the North Atlantic trajectories arriving to this site may be separated in two, one for air masses from the west, over the Atlantic Ocean, and the other crossing over the British Isles and France before arriving to Redon (Fig. 1).

The 598 trajectories obtained for Lochnagar were classified into five different groups: north polar region which contributed 18 % to the total air masses, North Atlantic (northwest/west, North Atlantic, Canada and USA; 31 % of total), eastern continental (Sweden, Russia and Poland; 9 %), cyclonic and anticyclonic trajectories over Eng-

22856

land/Scotland (5% of the total air masses) and south (Africa, the Mediterranean Sea or the Iberian Peninsula; 37% of total).

For Skalnate, 560 air mass trajectories were determined and classified in five groups: North Polar (from the Arctic region and the Barents Sea; 10% of total), North Atlantic (from Canada, Greenland, Iceland, Sweden and Norway; 40%), east (mainly from Russia, Ukraine, and Romania; 15%), west (from the Atlantic Ocean, France and Germany; 9%) and south/southwest (Italy, the Mediterranean Sea and the Iberian Peninsula; 26%) (Fig. 1, Table 2).

In all sites, more than 80% of the calculated air masses corresponded to high altitude trajectories, flowing at high elevations (more than 50% of time above 1000 m a.s.l.).

3.2 PBDE levels and temporal trends

Fourteen PBDE congeners were analysed in bulk atmospheric deposition, BDE17, BDE28, BDE47, BDE66, BDE71, BDE85, BDE99, BDE100, BDE138, BDE153, BDE154, BDE183, BDE190 and BDE209. Only ten were consistently found above the limit of detection in the four sampling sites, BDE28, BDE71, BDE47, BDE99, BDE100, BDE66, BDE154, BDE153, BDE183 and BDE209. Mean concentrations, ranges, and frequencies of PBDE detection are summarized in Table 3, while the temporal variations of atmospheric deposition fluxes of Σ PBDEs, BDE209 and particles over the entire sampling period at each site are shown in Figs. 2 and 3.

The mean deposition PBDE fluxes were similar at all studied sites with differences of two-fold at the most. The most abundant PBDE congener was BDE209, with fluxes ranging from $71 \text{ ng m}^{-2} \text{ mo}^{-1}$ in Gossenköllesee to $162 \text{ ng m}^{-2} \text{ mo}^{-1}$ in Skalnate, involving between four and six-fold higher values than the other detected PBDEs (Table 3). BDE47 and BDE99 were the dominant low-brominated congeners, followed by BDE100 and BDE183. The mean deposition fluxes of these four BDE congeners (Σ 4BDEs) varied between $24 \text{ ng m}^{-2} \text{ mo}^{-1}$ (Skalnate) and $40 \text{ ng m}^{-2} \text{ mo}^{-1}$ (Lochnagar). Redon and Gossenköllesee showed intermediate levels, 28 and $31 \text{ ng m}^{-2} \text{ mo}^{-1}$, respectively. Despite these similarities in mean values, high variability in PBDE de-

22857

position fluxes over the studied period was observed in each site, with coefficients of variation ranging from 53 to 85%.

Previous information on atmospheric deposition fluxes of PBDEs is scarce. Most studies were performed in urban and industrial areas involving shorter sampling periods than in the present study, e.g. one week, one month or one year at the most. As expected, the Σ 4BDE fluxes found in the four remote high mountain areas considered here exhibited lower values than those reported in urban and industrial sites, e.g. in China (Tian et al., 2011), Japan (Hayakawa et al., 2004), Turkey (Batterman et al., 2009) or Korea (Moon et al., 2007) (Table 4). They were similar to those found in Gotska Sandön, an island situated in the Baltic Sea far from pollution sources (Ter Schure et al., 2004b) (Table 4) and to mean deposition fluxes estimated from PBDE levels measured in a firn core from the Swiss Alps (Kirchgeorg et al., 2013). In contrast, the observed BDE209 deposition fluxes were similar or even higher than those reported in rural and remote sites (Venier and Hites, 2008; Moon et al., 2007; Kirchgeorg et al., 2013).

Comparison of the deposition temporal trends with the average annual values measured between 2004–2005 and 2005–2006 generally showed a decrease of lower-molecular weight PBDEs and BDE209 and an increase of BDE183 in most of the sites (Table 5). However, these differences were only statistically significant in Lochnagar (95% confidence level) for all compounds but BDE100. In the other sites, the differences were only significant for BDE47 in Gossenköllesee and for BDE209 in Skalnate. This temporal trend may reflect decreasing emissions as a consequence of the implementation of the restrictions in PBDE use and production which occurred during the sampling period (Meyer et al., 2011). Recent studies have observed similar declines of PCB and PBDE concentrations in European background air and soils that have been attributed to emission reduction (Schuster et al., 2010, 2011).

3.3 PBDE profiles and sources

As mentioned above, only five of the fourteen PBDE congeners were consistently found above the limit of quantification in all sampling sites (BDE47, BDE99, BDE100, BDE183 and BDE209) while BDE28, BDE66, BDE71, BDE153 and BDE154 were only detected occasionally. BDE209 was the dominant congener in all sites, contributing from 61 % (Gossenköllesee) to 82 % (Skalnate) of the total PBDEs, followed by BDE47, BDE99 and BDE100. The observed average congener distributions (Fig. 4) are similar to those reported in deposition samples from the Great Lakes (Venier and Hites, 2008), Baltic Sea (Ter Schure et al., 2004b) and Sweden (Ter Schure et al., 2002), among others.

The composition of the lower brominated PBDE congeners in these remote sites is generally consistent with the technical pentaBDE mixture, although some differences in the relative proportions of BDE99 and BDE100 can be observed (Fig. 4 and Table 6). In general, atmospheric deposition samples analysed in this study showed lower percent contribution of BDE99 and BDE100 relative to their proportions in pentaBDE formulations. Photooxidation during long-range transport may modify the composition of these mixtures. The observed photodegradation half-lives of the main congeners are as follows: BDE100 > BDE47 > BDE99 (Dickhut et al., 2012). Accordingly, high BDE47/BDE99 and low BDE99/BDE100 ratios are indicative of photolytic debromination. The average values of these ratios observed in Gossenköllesee are 1.5 and 2.1, respectively, which are higher and lower than those characteristic of the technical mixtures, 0.79–1.1 and 3.7–5.4, respectively (Table 6) and indicate photolytic loss of BDE99. In Redon, the average values of BDE47/BDE99 and BDE99/BDE100 are 1.4 and 4.1, respectively, reflecting some degree of transformation but lower than in Gossenköllesee (Table 6). In the other sites the above mentioned ratios follow closely that of the pentaBDE mixture (Table 6). These results suggest that PBDE mixtures arriving at Redon and Gossenköllesee have been photodegraded during their long range atmospheric transport from distant sources, while in Lochnagar and Skalnate, they may be originated from a nearby source area. This difference could be related to altitude.

22859

Redon and Gossenköllesee are the sites located at higher altitude, 2235 and 2413 m above sea level, respectively, whereas Lochnagar and Skalnate are situated at 788 and 1787 m, respectively. Highest photodegradation is expected to occur at highest altitude and the results of the above mentioned ratios consistently show highest transformation in the highest sites.

The Henry's Law constants (H) decrease in the sequence of BDE47 > BDE99 > BDE100 (Wania and Dugani, 2003). Lower H should result in higher association to particles and higher deposition fluxes. Higher washout ratios of BDE99 and BDE100 than BDE47 have been reported in remote atmospheres (Ter Schure et al., 2004b) indicating higher efficiency in the deposition of these congeners than BDE47. If the volatilization effect would be important, decreases in the BDE47/BDE99 and BDE47/BDE100 ratios in atmospheric deposition should be observed. Comparison of the measured PBDE composition with those in the technical mixtures shows that this is not the case. As mentioned above the average mixtures in Lochnagar and Skalnate follow closely the composition of the technical products (Table 6) and the average values of BDE47/BDE99 in Gossenköllesee and Redon are higher than in pentaBDE which is consistent with photolytic degradation.

The PBDE composition in atmospheric precipitation from these sites is consistent with the PBDE distributions found in liver and muscle from fish sampled in twelve high altitude lakes distributed throughout Europe, which showed higher contribution of BDE99 than BDE47 in Lochnagar and the lakes from the Tatra Mountains when compared with the typical PBDE distribution of the other European lakes (Vives et al., 2004; Gallego et al., 2007). The high BDE99 content in Lochnagar deposition is also consistent with the increase of BDE99 relative composition detected in some atmospheric samples analysed in UK which have been attributed to episodic anthropogenic sources (Lee et al., 2004).

The relative contributions of octaBDE can be assessed from the relative proportion of BDE183 and the BDE153/BDE154 ratios which should be lower than 1 to indicate significant contributions. In the samples considered for study the average values for this

22860

ratio were higher than 1 in all cases (Table 6) and the relative proportion of BDE183 was low, indicating a low contribution of octaBDE technical mixtures in the European atmospheric deposition.

Examination of the Pearson correlations of the log-transformed deposition fluxes of the individual PBDE congeners shows significant correlations in many cases (Table 7). These high coefficients point to common long-range transport and settling processes for the atmospheric deposition of all congeners in each site. The highest number of significant correlations between congeners was observed in Skalnate and the lowest in Gossenköllesee, the site in which PBDEs were photodegraded to the highest extent. In addition, correlations between BDE209 and low-brominated compounds in Skalnate show an increase of determination coefficients with the number of Br atoms in the molecule, which indicates that debromination of decaBDE technical mixtures partially contributes to the levels of low-brominated congeners found in this site (Meyer et al. 2011; Wang et al., 2005). This result is also consistent with the higher concentration of BDE209 and higher contribution of the more-brominated PBDEs detected in Skalnate (Fig. 4).

4 Discussion

4.1 Influence of atmospheric and meteorological parameters in PBDE deposition

Significant correlations between deposition of total particles and most BDEs were observed in Skalnate and Lochnagar (Table 7). In the former they concern all compounds but BDE209 and in the latter BDE47, BDE99, BDE100, BDE154 and BDE209. In contrast, no associations between PBDE and particle deposition have been found in Redon and Gossenköllesee except for BDE47 in this latter site (Table 7). The results observed in Skalnate and Lochnagar are consistent with previously reported preferential association of these compounds to the atmospheric particulate phase (Ter Schure et al.,

22861

2004b). Thus, previous study on trans-Pacific air masses reported more than 50 % of PBDE concentrations sorbed to atmospheric particles, and up to 90 % in the case of BDE209 (Noel et al., 2009). Moreover, particle scavenging processes have been found to dominate the deposition mechanisms of PBDEs (Gouin et al., 2006; Ter Schure et al., 2004b), especially BDE 209 (Breivik et al., 2006), which contrast with the lack of correlation between this BDE congener and particle deposition observed in three of the four studied sites.

As mentioned above, one main difference between Lochnagar and Skalnate sites is altitude (Table 1). The particles arriving to the studied sites above 2000 m have probably different origins and more diverse PBDE content. Such particle diversity is also a likely cause for the lack of correlation between BDE209 and total particle deposition.

However, in some cases the lack of correlation between total particle deposition and BDE209 could also be due to photodegradation. Previous results on BDE209 deposition in Skalnate measured in snowpacks collected in April 2005 (within the sampling period of the present study) showed strong correlation between particle content in the snowpack and BDE209 concentrations (Arellano et al., 2011). The discrepancy between BDE209 concentrations in atmospheric deposition and snowpacks from the same site may be due to high photodegradation during the warm periods when solar irradiation is high. In winter, solar irradiation is low and snow preserves photo-labile compounds. Previous studies have shown this preservation capacity of snow for other photochemically labile compounds such as PAHs (Arellano et al., 2011).

Rainfall enhances the deposition of both particle and gas phase PBDEs. Good correlations between precipitation and PBDE deposition have been observed in Skalnate (Table 7), one of the sites receiving highest precipitation among those considered for study, 3001 mm (Table 1). Significant correlations between precipitation and the deposition of BDE100, BDE183 and BDE209 are also observed in Redon. The correlations identified in these two sites are consistent with previous observations in the Great Lakes (Venier and Hites, 2008) and Izmir (Turkey) (Cetin et al., 2007) reporting wet deposition as the main deposition process for PBDEs. The lack of correlation between

22862

rainfall and PBDE fluxes in Gossenköllesee and Lochnagar may reflect diverse precipitation origins that are unconnected to the main air mass trajectories for PBDE inputs.

Statistically significant correlations between PBDE deposition and mean air temperatures were observed in Skalnate for all congeners except BDE209, with increasing deposition levels at increasing temperature. The increases in low-brominated congener deposition with higher temperature are consistent with higher volatilization of compounds stored in environmental compartments such as soils. That is, PBDE emissions from secondary sources, while decaBDE reflects emissions from primary sources (Moon et al., 2007; Gouin and Harner, 2003). The same effect has been observed for the atmospheric deposition of organochlorine compounds such as hexachlorobenzene and polychlorobiphenyls in Gossenköllesee and Redon (Carrera et al., 2002). These compounds are also found at higher concentrations in the atmosphere of European mountain sites at warmer temperatures (van Drooge et al., 2004) which reflects secondary emissions of these legacy pollutants from the environmental compartments where they were formerly retained by cold trapping (Grimalt et al., 2001).

In the case of the PBDEs measured in the present study the temperature trends are more complex because these compounds are still in use. Significant increases of the more-brominated congeners during the colder months in UK have been described (Prevedouros et al., 2004b; Lee et al., 2004), being attributed to direct PBDE emissions as consequence of the increase of combustion processes. Skalnate is the site closer to potential pollution sites among those considered in the present study. For the other European remote regions degassing of PBDEs from secondary sources is not still strong enough to define the dominant input trend of these compounds while this is the case of several organochlorine compounds which are no longer in use.

4.2 Influence of air mass origin

The predominant air mass trajectories arriving at each sampling site calculated from the HYSPLIT data from FNL archive and GDAS are summarized in Fig. 1 and Table 2. No statistically significant relationships between air mass origins and PBDE deposition

22863

fluxes in Gossenköllesee and Skalnate have been observed. This lack of correlation is consistent with unspecific European continental sources as main determinants of the PBDE load arriving to these sites. In contrast, in the westernmost sites, Redon and Lochnagar, 0.7795° E and -3.2313° E, respectively, significant changes in PBDE deposition fluxes are observed in relation to prevailing air mass origins.

In Redon, higher fluxes are found with a higher proportion of air mass trajectories from the North Atlantic in the monthly collection periods (Fig. 5). This trend is observed for all PBDE congeners, although the correlations are only statistically significant for BDE154, BDE183 and BDE209. For this site, consideration of the proportion of North Atlantic trajectories without passing over the British Isles and France (west North Atlantic) (Fig. 1) shows even stronger correlations with the PBDE deposition fluxes, indicating that this increase is not related to regional sources. The congeners exhibiting statistically significant correlations are BDE100, BDE154, BDE183 and BDE209. As in the previous case, BDE99 and BDE47 also exhibit a positive correspondence between proportion of west North Atlantic trajectories and deposition fluxes but the correlations are not statistically significant probably because of lack of enough samples to obtain sufficient statistical power. These two congeners are those of highest environmental background since many processes, e.g. photooxidation, may generate them by transformation of more-brominated BDEs (Bartrons et al., 2011; Bezares-Cruz et al., 2004). As mentioned above, photooxidation processes can affect PBDE composition at Redon because of its high elevation.

At Lochnagar, a positive correlation between air mass trajectories from North Atlantic and PBDE fluxes is also observed (Fig. 6). The correlations are statistically significant for less brominated compounds BDE47, BDE99 and BDE100. As mentioned above, no photooxidation effects have been observed at this site and the composition of PBDE in atmospheric precipitation matches closely that of the pentaBDE mixtures. The lack of significant correlation of BDE209 fluxes with North Atlantic trajectories in Lochnagar suggests an additional contribution of decaBDE from Scotland or the British Isles that reached this remote site.

22864

The correlations of PBDE fluxes with the contributions from western trajectories are consistent with the reported prevailing wind regimes from west to east (Halse et al., 2011) and the known higher degree of PBDE pollution in USA than in Europe (Hites, 2004; Harley et al., 2010; Sjödin et al., 2003). These results, identified in two western sites separated by 1600 km, suggest a transcontinental PBDE contribution into Europe that may be long-range transported from North American sources.

At the eastern locations, 11.0139° E and 20.2342° E for Gossenköllesee and Skalnate, respectively, the influence of PBDE inputs carried by the North Atlantic air mass trajectories is not observed. The PBDE inputs in these sites may respond to the high complex circulation patterns resulting from competing influences of air masses and pollution sources (Beniston et al., 2005; Ostrozklik et al., 2007).

In the southernmost site, Redon (42.64208° N), a positive correlation between particle levels in bulk deposition and air masses flowing from the south is observed ($r = 0.498$, $p < 0.025$; Fig. 7), which is consistent with previous studies reporting transport of large quantities of dust from northern Africa across the Mediterranean basin to Europe, mainly in summer (Escudero et al., 2005). This result can explain the lack of correlation observed between PBDE deposition fluxes and particle content in this site. The southern air trajectories corresponded to relatively clean air masses, which transport significant amount of particles with low PBDE concentration.

On the other hand, a negative correlation between BDE 47/BDE 99 ratios and percent of air mass trajectories flowing from central/eastern Europe has been observed at Redon ($r = -0.453$, $p < 0.05$) and Gossenköllesee ($r = -0.476$, $p = 0.05$) (Fig. 8), and these low values are characteristic of the technical pentaBDE mixtures that accumulate in Skalnate. High proportion of air masses from central and east Europe are therefore reflected in air transported PBDE compositions close to this technical mixture, indicating that this region is a major source of these compounds.

22865

4.3 Seasonal changes

Grouping PBDE atmospheric deposition fluxes into warm (June to October) and cold (November to May) periods only shows statistically significant differences (ANOVA, $p < 0.05$) in Skalnate. The higher PBDE fluxes in the warm periods at this site are consistent with the temperature dependence and secondary source origin of these compounds. Similar seasonal differences have been observed in areas close to pollution sources in Korea (Moon et al., 2007), with higher values in spring-summer, while no seasonal pattern was observed in rural and remote sites. Higher concentrations of BDE47 in air and deposition during spring, just after snow-melt and before bud-burst, have been observed in some studies (Gouin et al., 2005) but in others no evidence of this “spring pulse” (Harrad and Hunter, 2006) or any significant seasonality (Xiao et al., 2012) in remote sites, like the Canadian High Arctic and the Tibetan Plateau, has been identified. All these results indicate that seasonal trends are characteristic of areas affected by pollution sources. In this sense, Skalnate is the site closer to potential pollution areas among those considered in the present study.

No seasonal trends in percent contribution of air mass trajectories were observed in Gossenköllesee and Skalnate, although in general more trajectories from the North Atlantic and the south were found in the cold and warm periods, respectively. No trend was observed in Lochnagar (Table 2). In contrast, backwards air mass trajectories showed a well-defined seasonal pattern in Redon. South-trajectories were dominant during the warm season (59 %) while North Atlantic trajectories prevailed during cold periods (48 %). The central European trajectories to this site were much fewer and did not show any seasonal trend (Table 2), consistent with previous studies on air mass circulation patterns in this site (Bacardit et al., 2009). In Redon, the higher proportion of North Atlantic trajectories in cold periods, when most rainfall occurs, and the association of these trajectories with higher PBDE deposition fluxes could explain the observed correlations between deposition of some PBDEs and atmospheric precipitation at this site (Table 7). The PBDEs arriving to Redon in the cold season exhibit BDE47/BDE99

22866

average values of 1.1, that are close to those of the technical pentaBDE mixture (Tables 6 and 8). In contrast, those deposited in the warm season exhibit values of 1.4 that are consistent with a certain degree of photooxidation. Therefore, PBDE mixtures transported over the Atlantic Ocean arrive to Redon with a lower degree of transformation in the cold than in the warm season.

This difference between the two seasons is also observed at the other sites. Gossenköllesee is the site in which the highest BDE47/BDE99 ratios (1.8) are observed. This is the highest altitude site in the present study with the highest insolation. Obviously, in the warm period there is higher insolation than in the cold period and the observed average BDE47/BDE99 ratios change accordingly.

5 Conclusions

The mean deposition fluxes of PBDE were similar in all studied sites with differences of two-fold at the most. The major PBDE congener was BDE209, with fluxes ranging from $71 \text{ ng m}^{-2} \text{ mo}^{-1}$ in Gossenköllesee to $162 \text{ ng m}^{-2} \text{ mo}^{-1}$ in Skalnate, e.g. between four and six-fold higher values than the other detected PBDEs. BDE47 and BDE99 were the dominant low-brominated congeners, followed by BDE100 and BDE183. This composition is consistent with predominant inputs from the commercial mixtures decaBDE and pentaBDE in the atmospheric fallout of these compounds over Europe.

However, photooxidation modifies the composition of these mixtures, involving decreases in the relative proportion of BDE209 with respect to total PBDEs and decreases of BDE100 and BDE47 vs BDE99. These effects are much stronger in the sites situated at high elevation (2000 m a.s.l.), Gossenköllesee and Redon, than in those at lower altitude, Skalnate and Lochnagar where photooxidation effects are small.

These differences in elevation are also consistent with the degree of association of these compounds to the particles collected in the atmospheric deposition samples. The low altitude sites show a significant correlation between PBDEs and total particle fluxes. At Skalnate this relates to all PBDEs except BDE209, and at Lochnagar to

22867

BDE47, BDE99, BDE100, BDE154 and BDE209. In contrast, no associations between PBDE and particle deposition fluxes were been found at Redon and Gossenköllesee except for BDE47 in the latter. The particles arriving to the studied sites above 2000 m probably have different origins and more diverse PBDE content than those transported at low altitudes. In this respect, a positive correlation between particle fluxes and air masses flowing from the south is observed in Redon, which is consistent with the transport of large quantities of dust from northern Africa across the Mediterranean basin to Europe, mainly in summer. These southern air masses are relatively clean and explain the lack of correlation observed between PBDE deposition fluxes and particle content at this site.

Statistically significant correlations between PBDE deposition and mean air temperatures were also observed at Skalnate for all congeners except BDE209. Deposition fluxes increased at higher temperature. Skalnate is also the only site at which a significant seasonal trend is observed, involving higher PBDE deposition in the warm (June to October) periods. Deposition increases at higher temperature are consistent with emissions from secondary sources involving increased volatilization of compounds stored in environmental compartments such as soils. Skalnate is the site closer to potential pollution areas among those considered in the present study.

Gossenköllesee and Redon show PBDE distributions in which the BDE47/BDE99 ratios significantly correlate with the percent of air masses coming from central/eastern Europe. The observed values of this ratio are consistent with a predominant source of the pentaBDE commercial mixture in central Europe.

In the westernmost sites, Redon and Lochnagar, higher PBDE fluxes are found with higher percentages of air mass trajectories from the North Atlantic. This trend is observed for all PBDE congeners. At Redon, statistically significant correlations are observed for BDE100, BDE154, BDE183 and BDE209. At Lochnagar higher PBDE fluxes are also observed at higher proportion of air mass trajectories from the North Atlantic. These correlations are significant for BDE47, BDE99 and BDE100. Correlations between deposition fluxes and trajectories are consistent with reported prevailing wind

22868

regimes from west to east and the higher degree of PBDE emissions in USA than in Europe. They are observed in two western sites separated by 1600 km and suggest a transcontinental atmospheric PBDE transfer from North American sources into Europe.

Acknowledgements. The authors thank R. Chaler, D. Fanjul and M. Comesaña for their technical assistance in GC-MS instrumental analysis. Financial support was provided by the EU Project EUROLIMPACS (GOCE-CT-2003-505540) and GRACCIE (CSD2007-00067). L. Arellano thanks grants from Banco Santander Central Hispano and CSIC.

References

- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., and Bergman, Å.: An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release, *Environ. Inter.*, 29, 683–689, 2003.
- Arellano, L., Fernández, P., Tatosova, J., Stuchlik, E., and Grimalt, J. O.: Long-Range Transported Atmospheric Pollutants in Snowpacks Accumulated at Different Altitudes in the Tatra Mountains (Slovakia), *Environ. Sci. Technol.*, 45, 9268–9275, 2011.
- Bacardit, M., Camarero, L.: Fluxes of Al, Fe, Ti, Mn, Pb, Cd, Zn, Ni, Cu, and As in monthly bulk atmospheric deposition over the Pyrenees (SW Europe): The influence of meteorology on the atmospheric component of trace element cycles and its implications for high mountain lakes, *J. Geophys. Res.*, 114, G00D02, doi:10.1029/2008JG000732, 2009.
- Bartrons, M., Grimalt, J. O., and Catalan, J.: Altitudinal distributions of BDE-209 and other polybromodiphenyl ethers in high mountain lakes, *Environ. Pollut.*, 159, 1816–1822, 2011.
- Bartrons, M., Grimalt, J. O., de Mendoza, G., and Catalan, J.: Pollutant Dehalogenation Capability May Depend on the Trophic Evolutionary History of the Organism: PBDEs in Freshwater Food Webs, *PLoS ONE*, 7, e41829, doi:10.1371/journal.pone.0041829, 2012.
- Batterman, S. A., Chernyak, S., Jia, C., Godwin, C., and Charles, S.: Concentrations and Emissions of Polybrominated Diphenyl Ethers from US Houses and Garages, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2693–2700, 2009.
- Beniston, M.: Mountain Climates and Climatic Change: An Overview of Processes Focusing on the European Alps, *Pure Appl. Geophys.*, 162, 1587–1606, 2005.
- Bezares-Cruz, J., Jafvert, C. T., and Hua, I.: Solar photodecomposition of decabromodiphenyl ether: products and quantum yield, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4149–4156, 2004.
- 22869
- Boon, J. P., Lewis, W. E., Tjoen-A-Choy, M. R., Allchin, C. R., Law, R. J., de Boer, J., ten Hallers-Tjabbes, C. C., Bart N., and Zegers, B. N.: Levels of PBDE flame retardants in animals representing different trophic levels of the North Sea food web, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4025–4032, 2002.
- Breivik, K., Wania, F., Muir, D. C. G., Alaee, M., Backus, S., and Pacepavicius, G.: Empirical and Modeling Evidence of the Long-Range Atmospheric Transport of Decabromodiphenyl Ether, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4612–4618, 2006.
- Carrera, G., Fernández, P., Vilanova, R., and Grimalt, J. O.: Analysis of Trace Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Compounds in Atmospheric Residues by Solid-Phase Disk Extraction, *J. Chromatogr. A*, 823, 189–196, 1998.
- Carrera, G., Fernández, P., Grimalt, J. O., Ventura, M., Camarero, L., Catalán, J., Nickus, U., Thies, H., and Psenner, R.: Atmospheric Deposition of Organochlorine Compounds to Remote High Mountain Lakes of Europe, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2587–2588, 2002.
- Carrizo, D., Grimalt, J. O., Ribas-Fito, N., Sunyer, J., and Torrent, M.: Influence of Breastfeeding in the Accumulation of Polybromodiphenyl Ethers during the First Years of Child Growth, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 4907–4912, 2007.
- Cetin, B. and Odabasi, M.: Particle-Phase Dry Deposition and Air-Soil Gas-Exchange of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 4986–4992, 2007.
- Darnerud, P. O.: Brominated flame retardants as possible endocrine disrupters, *Internat. J. Androl.*, 31, 152–160, 2008.
- de Wit, C. A.: An overview of brominated flame retardants in the environment, *Chemosphere*, 46, 583–624, 2002.
- Dickhut, R. M., Cincinelli, A., Cochran, M., and Kylin, H.: Aerosol-Mediated Transport and Deposition of Brominated Diphenyl Ethers to Antarctica, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 3135–3140, 2012.
- Draxler, R. R. and Hess, G. D.: An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion, and deposition, *Australian Meteor. Mag.*, 47, 295–308, 1998.
- Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website, available at: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>, 2013.
- EPA DecaBDE Phase-out Initiative, available at: <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/deccadbe.html> (last access: March 2013).

- Escudero, M., Castillo, S., Querol, X., Avila, A., Alarcón, M., Viana, M., Alastuey, A., Cuevas, E., and Rodríguez, S.: Wet and dry African dust episodes over eastern Spain, *J. Geophys. Res.*, 110, D18S08, doi:10.1029/2004JD004731, 2005.
- European Brominated Flame Retardant Industry Panel (EBFRIP), The RoHS Directive and Deca-BDE, 2009.
- 5 Fernández, P. and Grimalt, J. O.: On the Global Distribution of Persistent Organic Pollutants, *Chimia*, 57, 514–521, 2003.
- Fernández, P., Vilanova, R. M., Martínez, C., Appleby, P., and Grimalt, J. O.: The Historical Record of Atmospheric Pyrolytic Pollution over Europe Registered in the Sedimentary PAH
- 10 from Remote Mountain Lakes, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1906–1913, 2000.
- Fernández, P., Carrera, G., Grimalt, J. O., Ventura, M., Camarero, L., Catalán, J., Nickus, U., Thies, H., and Psenner, R.: Factors Governing the Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Remote Areas, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3261–3267, 2003.
- Gallego, E., Grimalt, J. O., Bartrons, M., Lopez, J. F., Camarero, L., Catalan, J., Stuchlik, E.,
- 15 and Battarbee, R.: Altitudinal Gradients of PBDEs and PCBs in Fish from European High Mountain Lakes, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2196–2202, 2007.
- Gambaro, A., Radaelli, M., Piazza, R., Stortini, A. M., Contini, D., Belosi, F., Zangrando, R., and Cescon, P.: Organic micropollutants in wet and dry depositions in the Venice Lagoon, *Chemosphere*, 76, 1017–1022, 2009.
- 20 Gascon, M., Fort, M., Martinez, D., Carsin, A.-E., Forns, J., Grimalt, J. O., Santa Marina, L., Lertxundi, N., Sunyer, J., and Vrijheid, M.: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk and neuropsychological development in infants, *Environ. Health Perspect.*, 120, 1760–1765, 2012.
- Gouin, T. and Harner, T.: Modelling the environmental fate of the polybrominated diphenyl ethers, *Environ. Inter.*, 29, 717–724, 2003.
- 25 Gouin, T., Harner, T., Daly, G. L., Wania, F., Mackay, D., and Jones, K. C.: Variability of concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in air: implications for monitoring, modeling and control, *Atmos. Environ.*, 39, 151–166, 2005.
- Gouin, T., Thomas, G. O., Chaemfa, C., Harner, T., Mackay, D., and Jones, K. C.: Concentrations of decabromodiphenyl ether in air from Southern Ontario: Implications for particle-
- 30 transport, *Chemosphere*, 64, 256–261, 2006.
- Grimalt, J. O., Fernandez, P., Berdié, L., Vilanova, R. M., Catalan, J., Psenner, R., Hofer, R., Appleby, P. G., Rosseland, B. O., Lien, L., Massabuau J. C., and Battarbee, R. W.: Selective

22871

- trapping of organochlorine compounds in mountain lakes of temperate areas, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2690–2697, 2001.
- Halse, A. K., Schlabach, M., Eckhardt, S., Sweetman, A., Jones, K. C., and Breivik, K.: Spatial variability of POPs in European background air, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1549–1564,
- 5 doi:10.5194/acp-11-1549-2011, 2011.
- Harley, K. G., Marks, A. R., Chevrier, J., Bradman, A., Sjödin, A., and Eskenazi, B.: PBDE Concentrations in Women's Serum and Fecundability, *Environ. Health Perspect.*, 118, 699–704, 2010.
- Harrad, S. and Hunter, S.: Concentrations of Polybrominated Diphenyl Ethers in Air and Soil on
- 10 a Rural-Urban Transect Across a Major UK Conurbation, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4548–4553, 2006.
- Hassanin, A., Johnston, A. E., Thomas, G. O., and Jones, K. C.: Time trends of atmospheric PBDEs inferred from archived UK herbage, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2436–2441, 2005.
- Hayakawa, K., Takatsuki, H., Watanabe, I., and Sakai, S. I.: Polybrominated diphenyl ethers
- 15 (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/ dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromopolychlorinated dibenzo-p-dioxins/ dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan, *Chemosphere*, 57, 343–356, 2004.
- Hites, R. A.: Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 945–956, 2004.
- 20 Ikonomou, M. G., Rayner, S., and Addison, R. F.: Exponential Increases of the Brominated Flame Retardants, Polybrominated Diphenyl Ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1886–1892, 2002.
- Kirchgeorg, T., Dreyer, A., Gabrieli, J., Kehrwald, N., Sigl, M., Schwikowski, M., Boutron, C., Gambaro, A., Barbante, C., and Ebinghaus, R.: Temporal variations of perfluoroalkyl sub-
- 25 stances and polybrominated diphenyl ethers in alpine snow, *Environ. Poll.*, 178, 367–374, 2013.
- Koenig, S., Huertas, D., and Fernández, P.: Legacy and emergent persistent organic pollutants (POPs) in NW Mediterranean deep-sea organisms, *Sci. Total Environ.*, 443, 358–366, 2013.
- La Guardia, M. J., Hale, R. C., and Harvey, E.: Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-
- 30 retardant Mixtures, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6247–6254, 2006.
- Lee, R. G. M., Thomas, G. O., and Jones, K. C.: PBDEs in the Atmosphere of Three Locations in Western Europe, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 699–706, 2004.

22872

- Legler, J.: New insights into the endocrine disrupting effects of brominated flame retardants, *Chemosphere*, 73, 216–222, 2008.
- Mariani, G., Canuti, E., Castro-Jiménez, J., Christoph, E. H., Eisenreich, S. J., Hanke, G., Skejo, H., and Umlauf, G.: Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PBDE concentrations and profile in air, precipitation, settling material and sediments, *Chemosphere*, 73, S114–S121, 2008.
- Meyer, T., Muir, D. C. G., Teixeira, C., Wang, X., Young, T., and Wania, F.: Deposition of Brominated Flame Retardants to the Devon Ice Cap, Nunavut, Canada, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 826–833, 2011.
- Moon, H., Kannan, K., Lee, S., and Choi, M.: Atmospheric deposition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in coastal areas in Korea, *Chemosphere*, 66, 585–593, 2007.
- Moser, V. C. and Gee, J. R.: Overview and evaluation of neurobehavioral effects of flame retardants in laboratory animals, *Neurotoxicol. Teratol.*, 29, p. 412, 2007.
- Noël, M., Dangerfield, N., Hourston, R. A. S., Belzer, W., Shaw, P., Yunker, M. B., and Ross, P. S.: Do trans-Pacific air masses deliver PBDEs to coastal British Columbia, Canada?, *Environ. Poll.*, 157, 3404–3412, 2009.
- Ostrozlik, M.: Seasonal variability of air circulation in the High Tatras region, in: *Bioclimatology and Natural Hazards*, edited by: Strelcová, K., Skvarenina, J., Blazenec, M., International Scientific Conference: Polana nad Detvon, Slovakia, 6 pp., 2007.
- Prevedouros, K., Jones, K. C., and Sweetman, A. J.: Estimation of the Production, Consumption, and Atmospheric Emissions of Pentabrominated Diphenyl Ether in Europe between 1970 and 2000, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 3224–3231, 2004a.
- Prevedouros, K., Jones, K. C., and Sweetman, A. J.: European-Scale Modeling of Concentrations and Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Pentabromodiphenyl Ether Product, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5993–6001, 2004b.
- Renner, R.: Increasing levels of flame retardants found in North American environment, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 452A–453A, 2000.
- Roberts, S. C., Noyes, P. D., Gallagher, E. P., and Stapleton, H. M.: Species-Specific Differences and Structure-Activity Relationships in the Debromination of PBDE Congeners in Three Fish Species, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 1999–2005, 2011.
- Rolph, G. D.: Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY), 2013.

22873

- Schenker, U., Soltermann, F., Scheringer, M., and Hungerbühler, K.: Modeling the Environmental Fate of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): The Importance of Photolysis for the Formation of Lighter PBDEs, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 9244–9249, 2008.
- Schuster, J. K., Gioia, R., Breivik, K., Steinnes, E., Scheringer, M., and Jones, K. C.: Trends in European Background Air Reflect Reductions in Primary Emissions of PCBs and PBDEs, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6760–6766, 2010.
- Schuster, J. K., Gioia, R., Moeckel, C., Agarwal, T., Bucheli, T. D., Breivik, K., Steinnes, E., and Jones, K. C.: Has the Burden and Distribution of PCBs and PBDEs Changed in European Background Soils between 1998 and 2008? Implications for Sources and Processes, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 7291–7297, 2011.
- Sjödin, A., Jakobsson, E., Kierkegaard, A., Marsh, G., and Sellstrom, U.: Gas chromatography identification and quantification of polybrominated diphenyls ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE, *J. Chromatogr A*, 822, 83–89, 1998.
- Sjödin, A., Patterson, D. G., and Bergman, A.: A review on human exposure to brominated flame retardants-particularly polybrominated diphenyl ethers, *Environ. Inter.*, 29, 829–839, 2003.
- Söderström, G., Sellström, U., de Wit, C. A., and Tyskling, M.: Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209), *Environ. Sci. Technol.*, 38, 127–132, 2004.
- Stapleton, H. M., Alaei, M., Letcher, R. J., and Baker, J. E.: Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 112–119, 2004.
- Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), Programmes, New POPs, available at: <https://chm.pops.int/Programmes/NewPOPs/The9newPOPs/tabid/672/language/en-US/default.aspx> (last access: March 2013), 2013.
- Su, Y., Wania, F., Harner, T., and Lei, Y. D.: Deposition of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons to a boreal deciduous forest, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 534–540, 2007.
- Sun, P., Backus, S., Blanchard, P., and Hites, R. A.: Temporal and Spatial Trends of Organochlorine Pesticides in Great Lakes Precipitation, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2135–2141, 2006.
- Ter Schure, A. F. H. and Larsson, P.: Polybrominated diphenyl ethers in precipitation in Southern Sweden (Skåne, Lund), *Atmos. Environ.*, 36, 4015–4022, 2002.

22874

- Ter Schure, A. F. H., Agrell, C., Bokenstrand, A., Sveder, J., Larsson, P., and Zegers, B. N.: Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant II: Atmospheric deposition, *Atmos. Environ.*, **38**, 5149–5155, 2004a.
- Ter Schure, A. F. H., Larsson, P., Agrell, C., and Boon, J. P.: Atmospheric transport of polybrominated diphenyls ethers and polychlorinated biphenyls to the Baltic Sea, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1282–1287, 2004b.
- Tian, M., Chen, S.-J., Wang, J., Shi, T., Luo, X.-J., and Mai, B.-X.: Atmospheric Deposition of Halogenated Flame Retardants at Urban, E-Waste, and Rural Locations in Southern China, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 4696–4701, 2011.
- Tomy, G. T., Pleskach, K., Ferguson, S. H., Hare, J., Stern, G., MacInnis, G., Marvin, C. H., and Loseto, L.: Trophodynamics of Some PFCs and BFRs in a Western Canadian Arctic Marine Food Web, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 4076–4081, 2009.
- Usenko, S., Landers, D. H., Appleby, P. G., and Simonich, S. L.: Current and historical deposition of PBDEs, pesticides, PCBs, and PAHs to Rocky Mountain National Park, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7235–7241, 2007.
- Usenko, S., Simonich, S. L. M., Hageman, K. J., Schrlau, J. E., Geiser, L., Campbell, D. H., Appleby, P. G., and Landers, D. H.: Sources and Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Western US National Parks, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 4512–4518, 2010.
- van Drooge, B. L., Grimalt, J. O., Camarero, L., Catalan, J., Stuchlik, E., and Torres Garcia, C. J.: Atmospheric semivolatile organochlorine compounds in European high-mountain areas (Central Pyrenees and High Tatras), *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3525–3532, 2004.
- Venier, M. and Hites, R. A.: Atmospheric Deposition of PBDEs to the Great Lakes Featuring a Monte Carlo Analysis of Errors, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 9058–9064, 2008.
- Vestreng, V., Rigler, E., Adams, M., Kindbom, K., Pacyna, J. M., van der Gon, H. D., Reis, S., and Travníkov, O.: Inventory Review 2006, Emission Data reported to the LRTAP Convention and NEC Directive. Stage 1, 2, and 3 review and Evaluation of Inventories of HM and POPs, available at: <http://www.emep.int>, 2006.
- Vives, I., Grimalt, J. O., Lacorte, S., Guillamon, M., Barcelo, D., and Rosseland, B. O.: Polybromodiphenyl Ether Flame Retardants in Fish from Lakes in European High Mountains and Greenland, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2338–2344, 2004.
- Vizcaino, E., Arellano, L., Fernández, P., and Grimalt, J. O.: Analysis of whole congener mixtures of polybromodiphenyl ethers by gas chromatography-mass spectrometry in both envi-

22875

- ronmental and biological samples at femtogram levels, *J. Chromatogr. A*, **1216**, 5045–5051, 2009.
- Vizcaino, E., Grimalt, J. O., Lopez-Espinosa, M. J., Llop, S., Rebagliato, M., and Ballester, F.: Polybromodiphenyl ethers in mothers and their newborns from a non-occupationally exposed population (Valencia, Spain), *Environ. Inter.*, **37**, 152–157, 2011.
- Wan, Y., Zhang, K., Dong, Z., and Hu, J.: Distribution is a Major Factor Affecting Bioaccumulation of Decabrominated Diphenyl Ether: Chinese Sturgeon (*Acipenser sinensis*) as an Example, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 2279–2286, 2013.
- Wang, X.-M., Ding, X., Mai, B.-X., Xie, Z.-Q., Xiang, C.-H., Sun, L.-G., Sheng, G.-Y., Fu, J.-M., and Zeng, E. Y.: Polybrominated Diphenyl Ethers in Airborne Particulates Collected during a Research Expedition from the Bohai Sea to the Arctic, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 7803–7809, 2005.
- Wania, F. and Dugani, C. B.: Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models, *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 1252–1261, 2003.
- Xia, K., Luo, M. B., Lusk, C., Armbrust, K., Skinner, L., and Sloan, R.: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Biota Representing Different Trophic Levels of the Hudson River, New York: From 1999 to 2005, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4331–4337, 2008.
- Xiao, H., Shen, L., Su, Y., Barresi, E., DeJong, M., Hung, H., Lei, Y.-D., Wania, F., Reiner, E. J., Sverko, E., and Kang, S.-C.: Atmospheric concentrations of halogenated flame retardants at two remote locations: The Canadian High Arctic and the Tibetan Plateau, *Environ. Poll.*, **161**, 154–161, 2012.
- Zhu, L., Ma, B., and Hites, R. A.: Brominated Flame Retardants in Serum from the General Population in Northern China, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6963–6968, 2009.

22876

Table 1. Sampling site location and meteorological conditions.

Sampling site	Mountain region	Latitude (N)	Longitude (E)	Altitude (m a.s.l.) ^a	Temp. (°C) ^b	Precipitation ^c (mm)	Sampling period	Particles flux (mg m ⁻² mo ⁻¹) ^d
Gossenköllesee	Tyrolean Alps (Austria)	47.2253	11.0139	2413	-1.38*	1722	June 2004–August 2006	132 (18–750)
Lake Redon	Pyrenees (Spain)	42.6421	0.7795	2235	5.34	2224	May 2004–September 2006	323 (14–2750)
Lochnagar	Grampian Mts. (Scotland, UK)	56.9591	-3.2312	788	5.09**	4398	June 2004–March 2007	126 (14–1570)
Skalnate Pleso	Tatra Mts. (Slovakia)	49.1899	20.2342	1787	2.3	3001	May 2004–May 2006	328 (43–1815)

^a Meters above sea level.

^b Mean temperature for the whole sampling period.

^c Total precipitation measured for the entire sampling period.

^d Mean particle deposition flux and range in brackets.

* From October 2004 to August 2006.

** From June 2004 to November 2004 and October 2005 to March 2007.

Table 2. Percent contributions of air mass trajectories to the studied sites.

	Warm	Cold	Total	Air masses > 1000 m a.s.l.
Gossenköllesee				87
North Atlantic	12	22	17	
North Continental	30	27	28	
eastern Europe	11	11	11	
west Europe/ Atlantic Ocean	11	10	11	
south/southwest	37	29	33	
Lake Redon				92
North Atlantic	32	48	38	
eastern/central Eu- rope	9.8	14	11	
south	59	37	51	
Lochnagar				82
north polar	16	19	18	
North Atlantic	31	31	31	
East Continental	8.5	9.4	9.0	
England/Scotland	7.2	3.8	5.2	
south	37	37	37	
Skalnate				94
north polar	12	8.1	9.7	
North Atlantic	44	37	40	
east	16	15	15	
west	6.7	10	9.0	
southwest	21	30	26	

Warm period from June to October. Cold period from November to May.

Table 3. Mean depositional fluxes, range, and frequency of detection (FD) of BDE congeners in bulk atmospheric deposition to high mountain regions of Europe.

ng m ⁻² mo ⁻¹	GOSSENKÖLLESEE (n = 18)			REDON (n = 23)			LOCHNAGAR (n = 47)			SKALNATE PLESO (n = 25)		
	Mean	Min.-Max.	FD (%)	Mean	Min.-Max.	FD (%)	Mean	Min.-Max.	FD (%)	Mean	Min.-Max.	FD (%)
BDE 28	1.54	1.10–7.30	43	BDL	na	0	1.63	BDL-8.88	32	4.47	BDL-39.8	24
BDE 71	0.69	BDL-5.00	29	3.66	BDL-28.3	31	0.83	BDL-3.05	17	0.65	BDL-6.13	28
BDE 47	18.6	3.49–89.7	100	12.9	2.27–29.7	81	15.9	0.07–77.7	64	8.91	2.32–44.1	100
BDE 99	7.63	BDL-29.7	95	9.09	3.11–17.8	73	15.0	BDL-95.7	74	7.44	2.44–19.9	68
BDE 100	2.45	BDL-6.29	90	2.50	0.57–5.77	46	3.42	BDL-16.5	72	4.13	0.59–26.0	64
BDE 66	6.82	BDL-26.9	86	0.58	BDL-5.96	8	0.24	BDL-5.39	4	2.12	BDL-14.6	32
BDE 153	0.71	BDL-3.05	43	1.81	BDL-6.77	61	4.35	BDL-22.4	70	1.84	BDL-8.41	44
BDE 154	0.40	BDL-2.80	33	1.11	BDL-6.99	57	1.96	BDL-8.71	68	0.21	BDL-0.86	52
BDE 183	2.11	BDL-9.67	48	3.22	BDL-10.4	50	5.38	BDL-19.3	66	3.71	2.63–16.8	56
BDE 209	71.2*	BDL-247	60	97.1	BDL-409	62	119	BDL-318	55	162	BDL-704	84
Σ4PBDEs**	30.7	10.4–64.6	na	28.1	9.83-141	na	40.0	0.43–214	na	24.2	6.45–74.0	na

* Average of ten samples from September 2005 to August 2006.

** Sum of those BDE congeners found in more than 50 % of the samples at all sites excepting BDE209 (BDE47, 99, 100, and 183).

BDL, below detection limit.

na, not applicable.

Table 4. Comparison of PBDE deposition fluxes in high mountain sites of Europe with those reported in the literature (units: $\text{ng m}^{-2} \text{mo}^{-1}$).

	Sampling period	$\Sigma 7\text{PBDEs}^*$	BDE 209	Reference
Lake Maggiore (North Italy)	1 week (March 2005)	273	255	Mariani et al. (2008)
Venice Lagoon	36 days (May to November 2005)	5.1–2670 ^a	n.r.	Gambaro et al. (2009)
Kyoto (Japan)	Three periods of two weeks (August 2000 to September 2001)	81–3000 ^b	250–45,000	Hayakawa et al. (2004)
Urban/ Industrial (China)	Monthly (October to September 2007–2008)	485 ^c	6175	Tian et al. (2011)
Near e-waste industry (China)	Monthly (October to September 2007–2008)	1750 ^c	12,000	Tian et al. (2011)
Rural (China)	Monthly (October to September 2007–2008)	480 ^c	360	Tian et al. (2011)
e-waste (Southern Sweden)		640 ^d	1914	Ter Schure et al. (2004a)
Urban site (Southern Sweden)		210 ^d	440	Ter Schure et al. (2004a)
Rural Site (Southern Sweden)		24 ^d	129	Ter Schure et al. (2004a)
Urban site (Lund, Southern Sweden)	Two weeks (August–September 2000)	60 ^e		Ter Schure et al. (2002)
Gotska Sandön (Baltic Sea)	40 days (September–November 2001)	23 ^f	54	Ter Schure et al. (2004b)
Southern Ontario (Canada)	October 2001–November 2002	460–2100 ^g	n.r.	Su et al. (2007)
Urban site (Turkey)	September 2004 and February–March 2005	1900 ^f	2580	Cetin et al. (2007)
Urban/suburban (Korea)	Monthly January–December 2004	128–167	1680–4000	Moon et al. (2007)
Rural (Korea)	Monthly January–December 2004	40.1	1410	Moon et al. (2007)
Lake Superior (USA)	2005–2006	80 ^h	41	Venier and Hites (2008)
Lake Michigan (USA)	2005–2006	412 ^h	43	Venier and Hites (2008)
Lake Erie (USA)	2005–2006	350 ^h	250	Venier and Hites (2008)
High mountain sites (Europe)				
Scotland	Biweekly (January 2004–March 2007)	47.6	119	This study
Pyrenees	Monthly (May 2004–September 2006)	30.6	97.1	This study
Alps	Monthly (June 2004–August 2006)	33.4	71.2	This study
Tatra Mountains	Monthly (May 2004–May 2006)	30.7	162	This study

* Otherwise noted, it is referred to the sum of BDE congeners 28, 47, 99, 100, 153, 154, and 183.

^a $\Sigma 7\text{PBDEs}$ plus BDE 85 and 138.

^b $\Sigma 7\text{PBDEs}$ plus BDE 49, 66, and 77.

^c Include 18 BDE congeners.

^d $\Sigma 7\text{PBDEs}$ plus BDE 66.

^e $\Sigma 7\text{PBDEs}$ plus BDE 66 and 209.

^f $\Sigma 7\text{PBDEs}$ minus BDE 183.

^g Sum of 28, 47, 66, 99, 100, 153 and 154.

^h $\Sigma 7\text{PBDEs}$ plus BDE 209.

n.r., not reported.

Table 5. Temporal variations of mean atmospheric deposition fluxes of PBDEs to remote sites. Values expressed in $\text{ng m}^{-2} \text{mo}^{-1}$.

	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 183	BDE 209	PBDEs tot ^a
Gosseköllesee						
June 2004–May 2005 (<i>n</i> = 10)	25.3*	8.40	1.86	2.48	n.a.	46.6
September 2005 –August 2006 (<i>n</i> = 8)	10.3*	6.68	3.18	1.66	71.2	34.9
Lake Redon						
May 2004–April 2005 (<i>n</i> = 8) ^b	15.4	10.4	2.25	2.35	54.9	41.2
May 2005–April 2006 (<i>n</i> = 12)	13.2	9.33	2.78	4.01	132	34.7
Skalnate						
May 2004–April 2005 (<i>n</i> = 12)	12.2	8.32	4.15	1.02	170*	41.1
May 2005–April 2006 (<i>n</i> = 11)	5.95	7.56	3.55	6.57	137*	27.3
Lochnagar						
September 2004–August 2005 (<i>n</i> = 11)	29.8*	22.9*	4.56	3.84*	136*	67.6
September 2005–August 2006 (<i>n</i> = 10)	8.45*	10.9*	3.99	6.38*	120*	39.7

^a Sum of all PBDEs determined except BDE 209.

^b Do not include from December 2004 to February 2005 due to problems with the sampling equipment.

*Indicate statistically significant differences in the BDE composition of the atmospheric deposition collected in the two sampling periods of the same station ($p < 0.05$).
n.a., not analysed.

Table 6. Mean PBDE ratios in PentaBDE technical mixtures and atmospheric deposition samples from remote regions of Europe. Technical mixture data from La Guardia et al. (2006) and Sjödin et al. (1998).

	Technical mixtures					
	DE-71	Bromkal 70	Gossenköllesee	Redon	Skalnate	Lochnagar
BDE 47/ BDE 100	2.9	5.5	3.1 ± 1.2	6.1 ± 3.9	3.0 ± 1.8	5.5 ± 3.7
BDE 47/ BDE 99	0.79	~1.1	1.5 ± 0.57	1.4 ± 0.42	1.1 ± 0.47	0.96 ± 0.44
BDE 99/ BDE 100	3.7	5.4	2.1 ± 0.08	4.1 ± 2.0	2.6 ± 1.3	5.5 ± 4.0
BDE 153 /BDE 154	< 1	< 1	3.7 ± 5.3	3.3 ± 3.5	9.5 ± 4.7	3.7 ± 3.9

22882

Table 7. Pearson correlation coefficients between individual BDE congeners ($\text{ng m}^{-2} \text{mo}^{-1}$), particle fluxes ($\text{mg m}^{-2} \text{mo}^{-1}$) and meteorological variables. Correlations calculated from log-transformed values, excepting for temperature and precipitation. Only statistical significant correlations are indicated.

	BDE 47	BDE 100	BDE 99	BDE 154	BDE 153	BDE 183	BDE 209	T (°C)	Precip. (mm)	Particles
GOSSENKÖLL.	BDE 47		0.751**	0.884**						0.464*
	BDE 100		0.693*							
	BDE 99	0.751**	0.693**		0.792*	0.889**	0.998**			
	BDE 154	0.884**					0.998**			
	BDE 153		0.792*							
	BDE 183		0.889**		0.980*					
REDON	BDE 209		0.998**	0.998**						
	BDE 47		0.886**	0.731**			0.635**			
	BDE 100		0.610*		0.703**	0.842**	0.622*		0.425*	
	BDE 99	0.886**	0.610**	0.693**			0.667**			
	BDE 154	0.731**					0.728**			
	BDE 153		0.703**			0.847**				
LOCHNAGAR	BDE 183		0.842**		0.847**		0.670*		0.558*	
	BDE 209	0.635**	0.622*	0.667**	0.728**	0.670*		0.544*		
	BDE 47	0.719**	0.719**	0.909**	0.661**		0.749**		0.408*	
	BDE 100	0.719**	0.724**	0.724**			0.751**		0.523**	
	BDE 99	0.909**	0.724**	0.739**		0.411*	0.769**		0.506**	
	BDE 154	0.661*		0.739**	0.408*	0.408*			0.435*	
SKALNATE	BDE 153		0.411*	0.408*						
	BDE 183		0.749**	0.751**	0.769**	0.781**				
	BDE 209	0.749**	0.751**	0.769**					0.510*	
	BDE 47	0.806**	0.806**	0.853**	0.971**	0.948**	0.962**	0.753**	0.919**	0.553**
	BDE 100	0.806*		0.929**	0.971**	0.993**	0.998**	0.462*	0.750**	0.618**
	BDE 99	0.853**	0.929**	0.929**	0.979**	0.990**	0.992**	0.577**	0.852**	0.630**
BDE 154	0.971**	0.971**	0.979**		0.955**	0.964**	0.876**	0.977**	0.614*	
BDE 153	0.948**	0.993**	0.980**	0.955**	0.995**	0.995**	0.942**	0.945**	0.711*	
BDE 183	0.962**	0.998**	0.992**	0.964**	0.995**	0.995**	0.928**	0.960**	0.577*	
BDE 209	0.753**	0.462*	0.577**	0.876**	0.942**	0.928**		0.815**		

* Significant at 95 % confidence level.

** Significant at 99 % confidence level.

Table 8. Seasonal variations of BDE congener ratios in atmospheric deposition samples.

	BDE47/BDE100	BDE47/BDE99	BDE99/BDE100	BDE153/BDE154
Gossenköllesee				
Warm	3.8 ± 1.5	1.8 ± 0.7	2.1 ± 0.1	–
Cold	2.5 ± 0.7	1.2 ± 0.3	2.1 ± 0.1	
Lake Redon				
Warm	6.6 ± 4.0	1.4 ± 0.4	4.3 ± 2.0	3.8 ± 3.7
Cold	4.6 ± 3.5	1.1 ± 0.3	3.7 ± 2.0	2.9 ± 3.5
Skalnate Pleso				
Warm	3.3 ± 1.9	1.3 ± 0.6	2.7 ± 1.9	7.5 ± 5.0
Cold	2.8 ± 1.8	1.0 ± 0.3	2.6 ± 0.8	10 ± 4.6
Lochnagar				
Warm	5.5 ± 3.1	0.97 ± 0.41	4.7 ± 2.8	3.2 ± 4.1
Cold	5.6 ± 4.3	0.93 ± 0.49	6.1 ± 4.8	4.1 ± 3.8

Warm, from June to October. Cold, from November to May. – Seasonal average values precluded due to the large number of non-detected for BDE153.

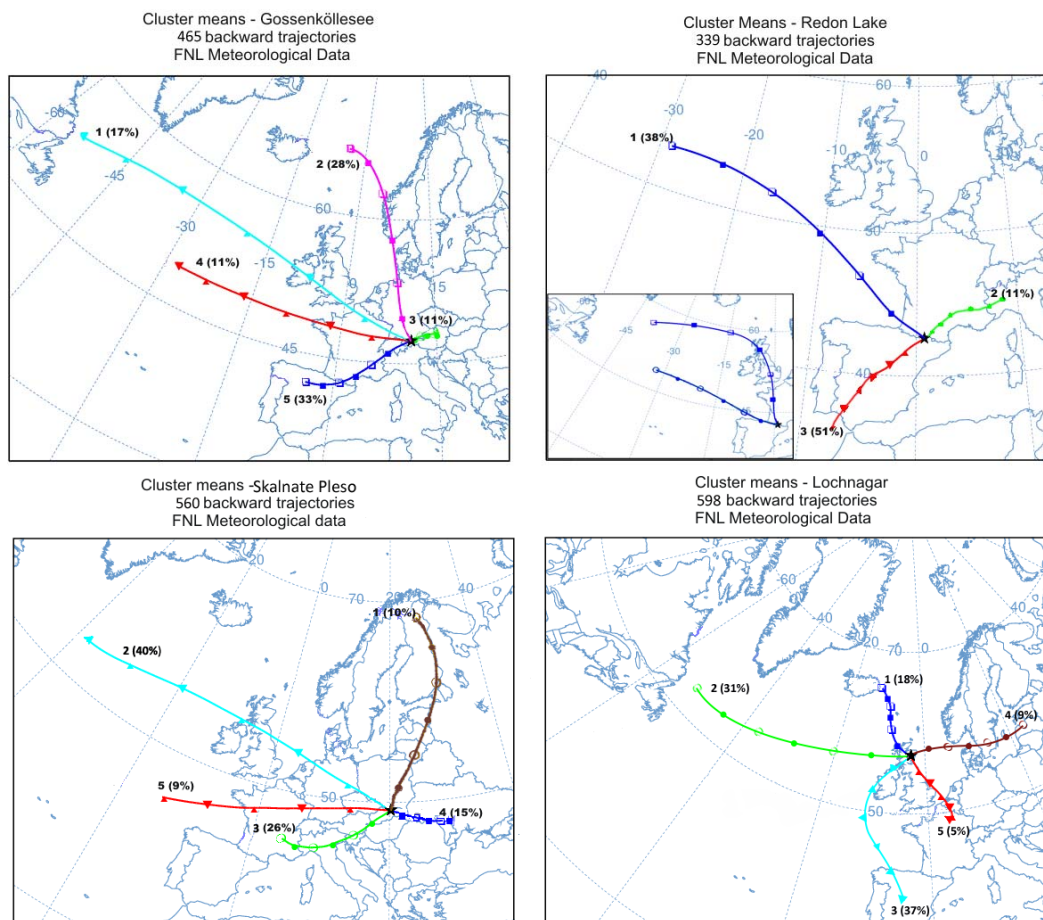


Fig. 1. HYSPLIT 72-hour back trajectories to the studied sites. Values in parenthesis showed total contribution of each trajectory during the entire sampling period.

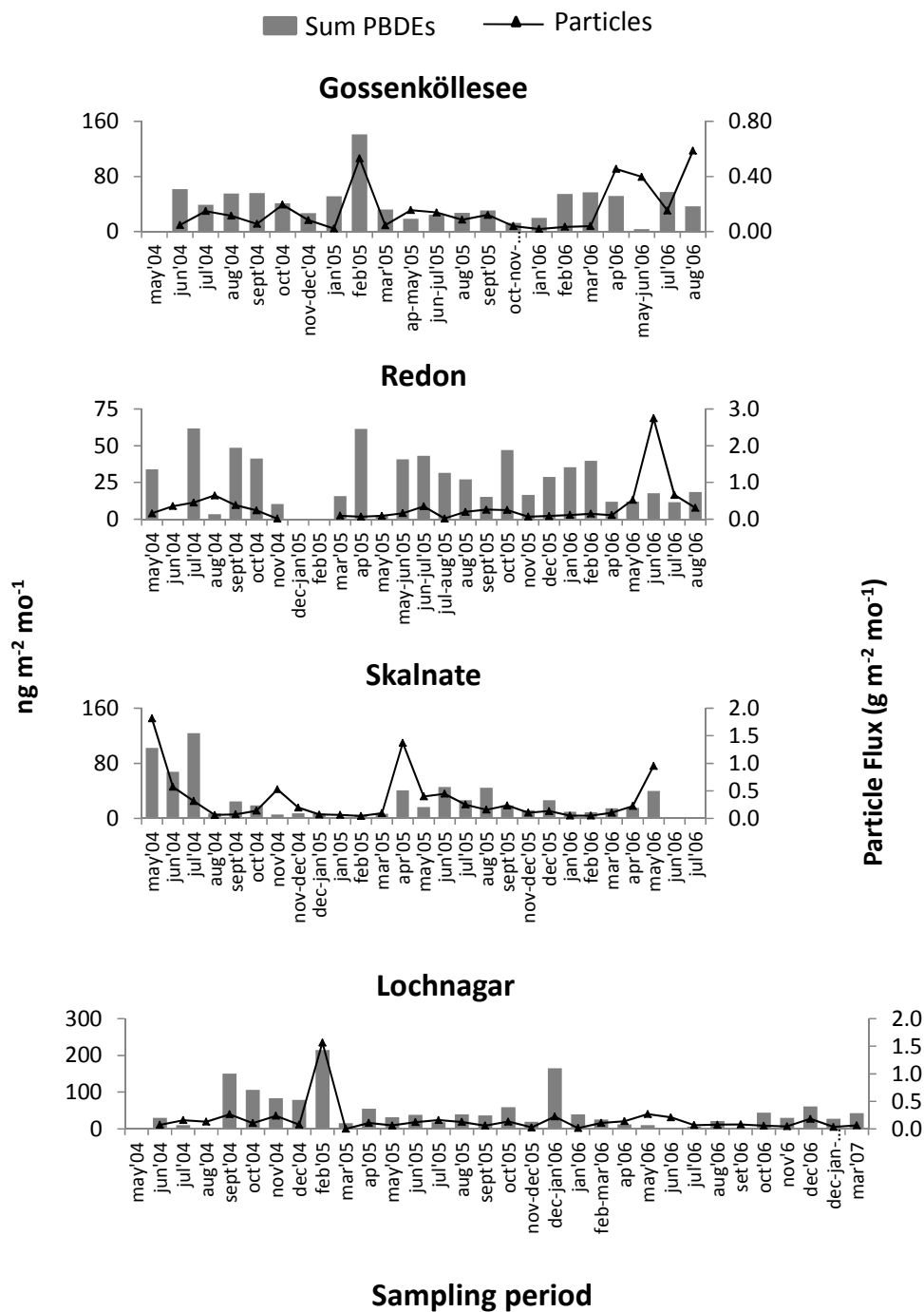


Fig. 2. Temporal variation of particle (straight line) and Σ PBDE (excepting BDE209) deposition fluxes to the studied sites.

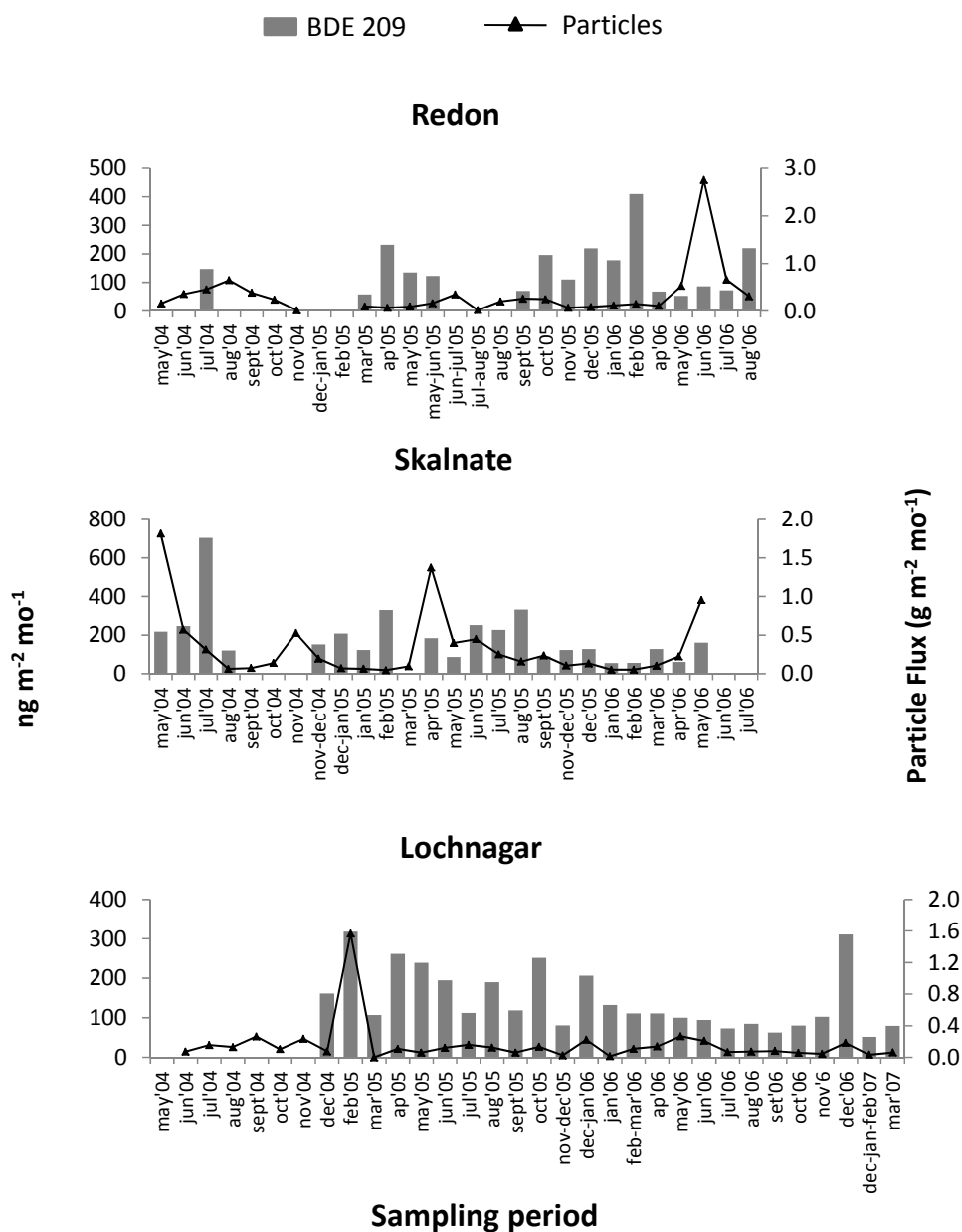


Fig. 3. Temporal variation of particle (straight line) and BDE 209 deposition fluxes to the studied sites. Data from Gossenköllesee precluded due to the large number of samples with levels below the detection limit.

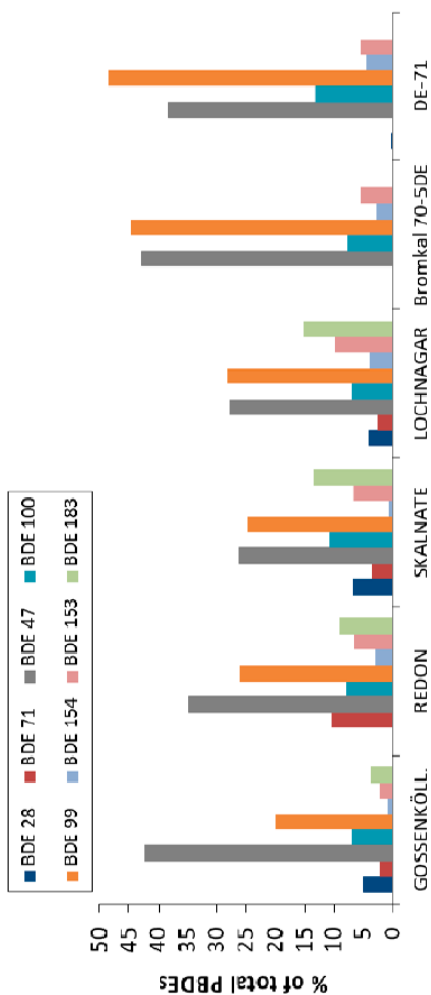


Fig. 4. Relative distribution of PBDEs in atmospheric deposition samples from the studied sites. The distributions were dominated by BDE209 in all cases but this compound is not included in the plots. The composition of the pentaBDE technical mixtures is included for comparison.

22888

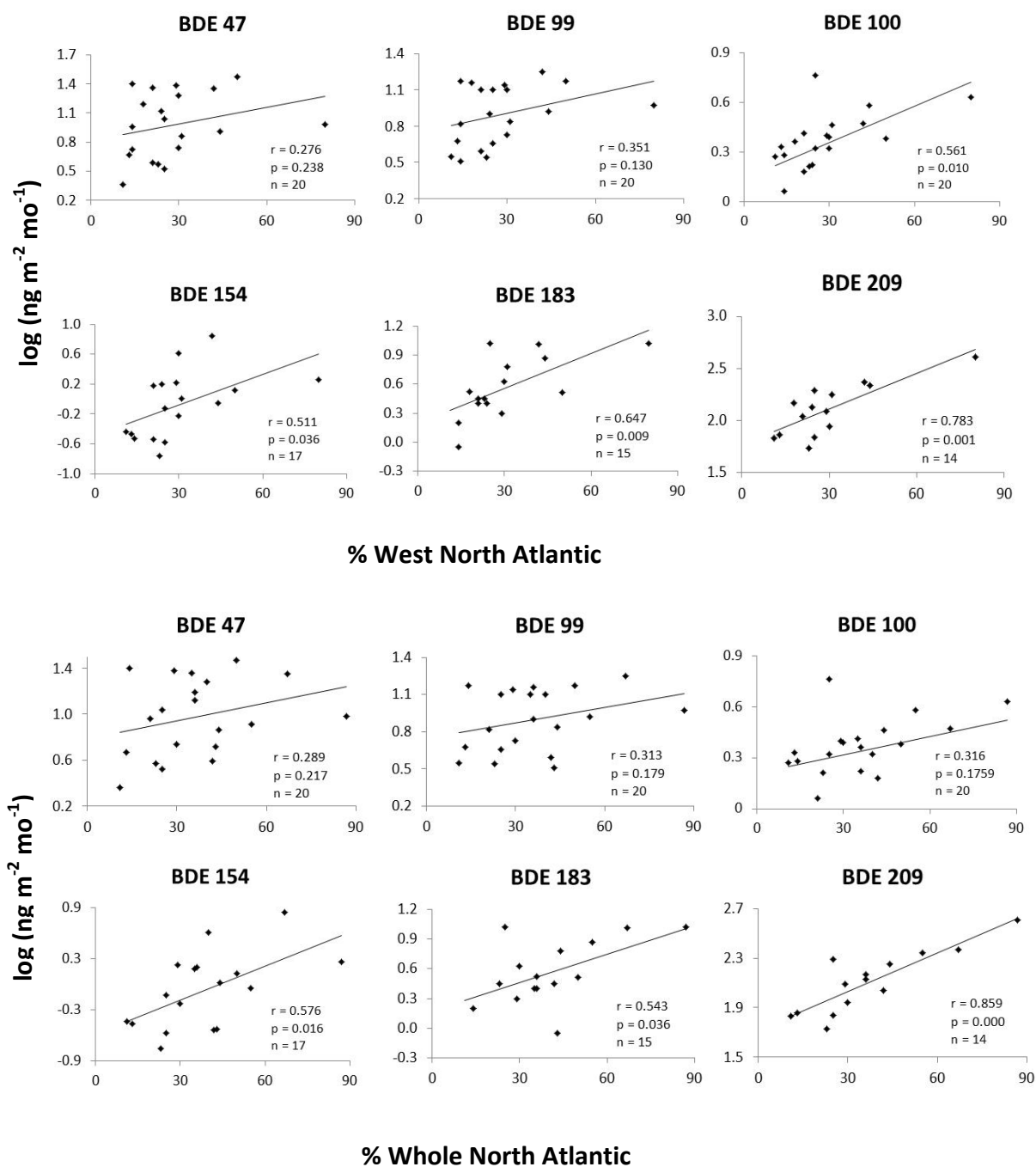


Fig. 5. Relationship between % of North Atlantic air masses during the collection period of each sample and PBDE atmospheric deposition fluxes in Redon. West North Atlantic trajectories only consider those air masses flowing from the west without passing over British Isles and France. Whole North Atlantic includes all air masses coming from the North Atlantic arriving to this site.

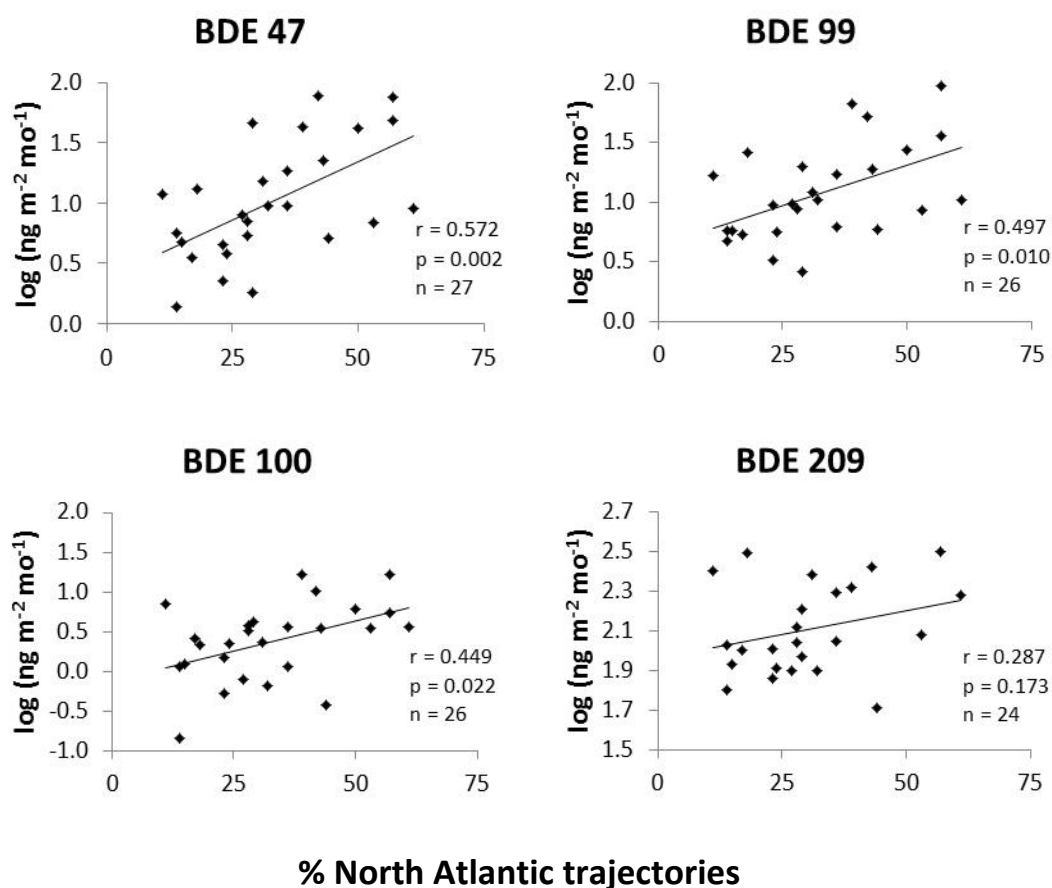


Fig. 6. Relationship between % of North Atlantic air masses during the collection period of each sample and PBDE atmospheric deposition fluxes in Lochnagar.

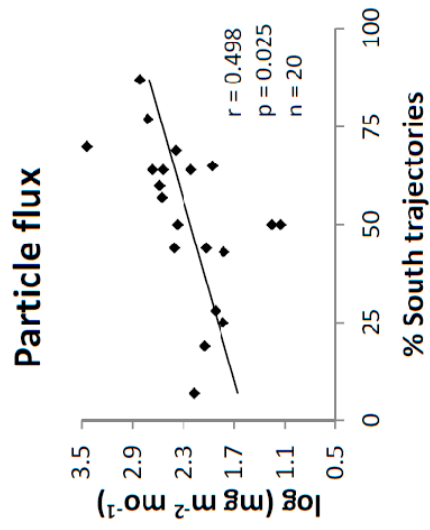


Fig. 7. Relationship between particle deposition fluxes and air mass trajectories flowing from the south in Redon.

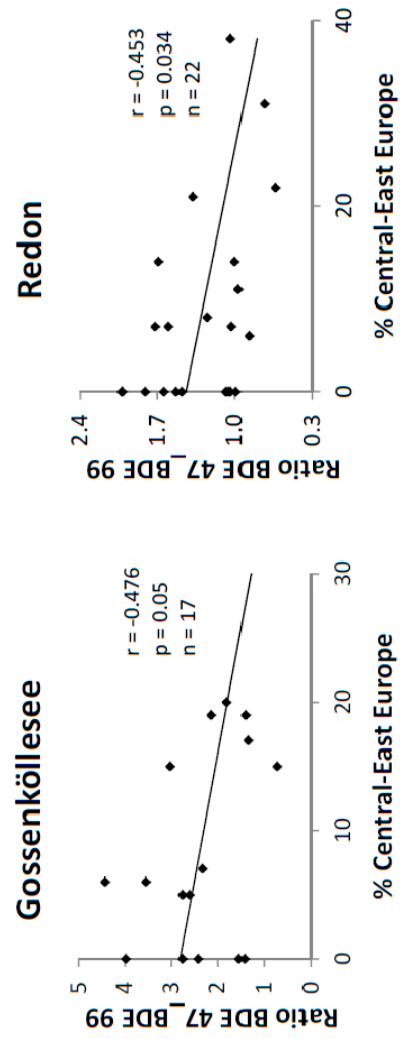


Fig. 8. Relationship between BDE 47/BDE 99 ratios and air mass trajectories flowing from central-eastern Europe in Gossenköllesee and Redon.

4.3- Estudio de las masas de aire en la zona de muestreo mediante retro-trayectorias

En este apartado se presentan los resultados obtenidos del análisis de las masas de aire que presentan una mayor influencia en cada una de las zonas de muestreo. Este estudio permitirá obtener una descripción más detallada del origen de la contaminación en las zonas de estudio. Este análisis se basó en el cálculo de retro-trayectorias utilizando el modelo meteorológico (HYSPLIT) que permite clasificar y caracterizar las masas de aire que alcanzaron los puntos de muestreo durante el periodo de estudio (tal como se explica en el apartado 3.6).

Como parte de esta tesis se calcularon las retro-trayectorias mediante el modelo HYSPLIT para los cuatro puntos en los que se analizaron las muestras de deposición atmosférica. Se obtuvieron un total de 1452 retro-trayectorias que se clasificaron mediante clusters para una mejor interpretación de los datos (sección 3.6).

Las 465 retrotrayectorias obtenidas para Gossenköllesee se clasificaron en 5 grupos (Figura 4.1): masas de aire que provienen del Atlántico Norte (Océano Atlántico Norte, Groenlandia, zona norte/noroeste) cuya contribución al total de las masas de aire obtenidas fue del 17%, trayectorias provenientes del norte (Reino Unido, Suecia y Noruega) con una contribución del 28%, masas de aire de Europa del Este (principalmente Rusia, Ucrania y Rumania) con un 11%, las del oeste (Océano Atlántico y Francia) que representan un 11%, y las del sur/suroeste (Norte de África, Océano Atlántico sur, Mar Mediterráneo y Península ibérica) con una contribución del 33% del total.

En el Lago Redon se calcularon 339 retro-trayectorias que se clasificaron en 3 grupos principales: las de componente sur (de tipo mediterráneo, Península Ibérica o norte de África) representan un 51% del total; masas de aire del Atlántico Norte (procedentes de Estados Unidos, Canadá, componente norte/noroeste) con una contribución del 38%; y en menor proporción, las trayectorias de Europa del Este o Central (continentales, provenientes de Alemania, República Checa y Hungría) con 11%. Las trayectorias que provenían del Atlántico Norte se dividieron a su vez en dos, aquellas que provenían directamente de oeste y cruzan el Océano Atlántico desde el norte de América, y las que cruzaban Gran Bretaña y Francia antes de llegar al Lago Redon (Figura 4.1).

Capítulo 4- Resultados

Las 598 retro-trayectorias obtenidas para Lochnagar fueron clasificadas en 5 grupos: las que provenían de la región polar que contribuía en un 18% del total, las del Atlántico Norte (noroeste/oeste, Atlántico Norte, Canadá y USA) con una contribución del 31%, las del este de Europa (continentales de Suecia, Rusia y Polonia) que representan un 9%, las trayectorias ciclónicas y anticiclónicas sobre Inglaterra/Escocia con solo un 5% de contribución, y las del sur (África, Mar Mediterráneo o Península Ibérica) que representaron el 37% del total de masas de aire que afectaban a este punto.

Para Skalnate se obtuvieron 560 retro-trayectorias clasificadas en 5 grupos principales: las polares (provenientes de la región Ártica y mar de Barents) que representaron un 10% del total, las del Atlántico Norte (Canadá, Groenlandia, Islandia, Suecia y Noruega) 40%, las provenientes del este (Rusia, Ucrania y Rumania) con una contribución del 15%, las del oeste (del Océano Atlántico, Francia y Alemania) con 9% y las trayectorias del sur/suroeste (Italia, Mar Mediterráneo y Península Ibérica), cuya contribución fue del 26% del total.

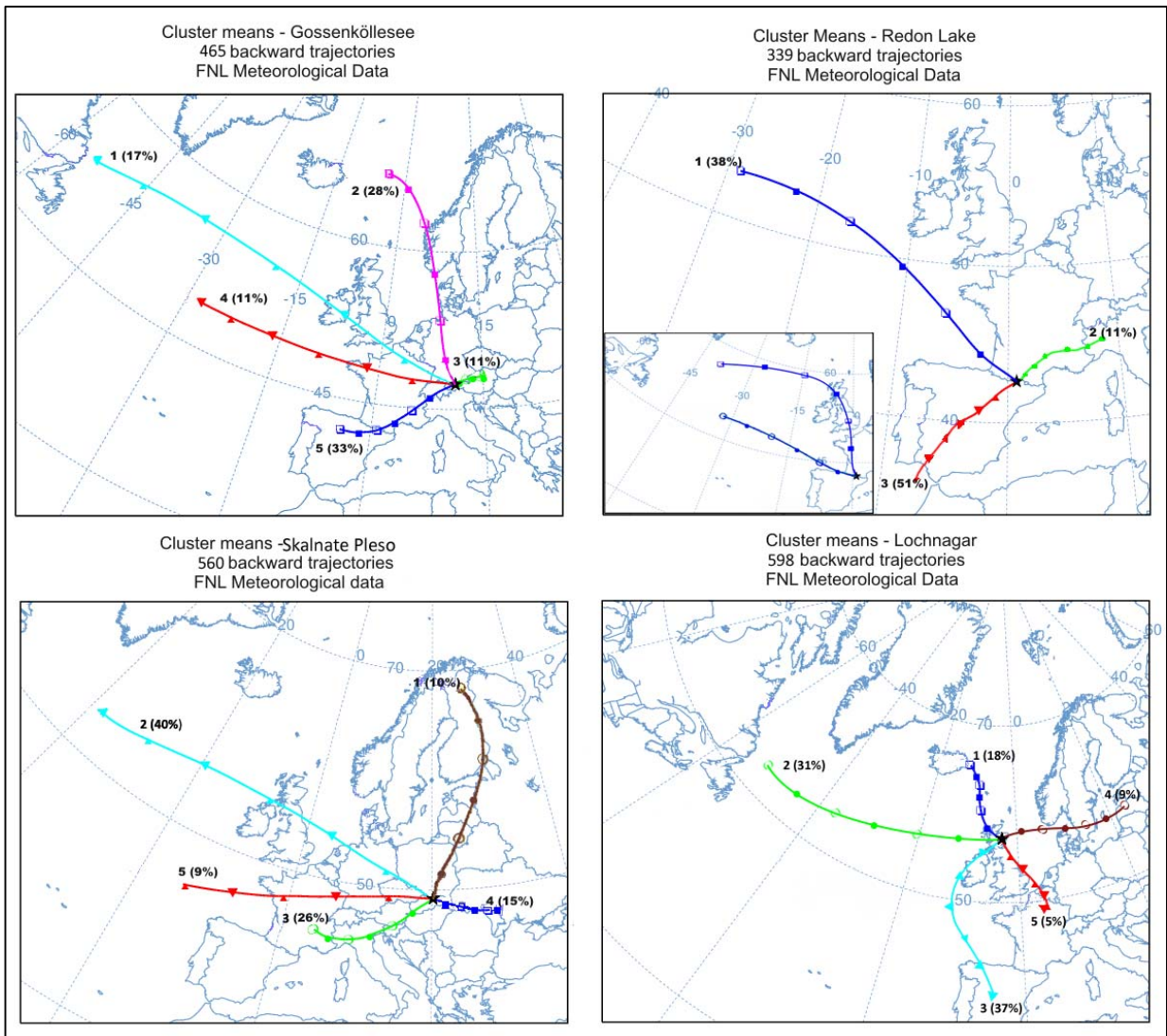


FIGURA 4.1- Retro-trayectorias de 72 hs obtenidas mediante HYSPLIT en los puntos de muestreo representadas por clusters promedios. Los valores entre paréntesis muestran la contribución de cada trayectoria durante todo el período de muestreo.

Capítulo 5

Discusión de Resultados

Capítulo 5- Discusión de Resultados

En cada uno de los artículos incluidos en este trabajo de investigación se presentan los resultados y la discusión de los mismos. En este capítulo se comentarán y desarrollarán los conceptos más relevantes obtenidos en esta tesis, con el fin de dar una visión global de los distintos temas estudiados.

5.1.- Desarrollo y optimización de la metodología analítica para el análisis de PBDEs

La determinación de COPs en matrices medioambientales a nivel de trazas representa una ardua tarea dentro del campo de la química analítica. Las metodologías analíticas utilizadas tienen que ser capaces de detectar los compuestos de interés a concentraciones muy bajas en matrices muy complejas, es decir, se requieren métodos analíticos con una elevada sensibilidad y selectividad. Además, la necesidad de obtener datos estadísticamente representativos hace que sea necesario en muchos casos analizar un gran número de muestras, lo que exige el uso de metodologías robustas, rápidas y económicas.

En el caso concreto de las muestras estudiadas en esta tesis doctoral, las concentraciones a nivel de trazas de los congéneres de PBDEs y de los distintos COPs en el paquete total de nieve y de deposición atmosférica de zonas remotas, así como las condiciones especiales de las zonas de muestreo, exigían además la aplicación de métodos de pre-concentración que pudieran ser utilizados en diferentes condiciones, incluso en un laboratorio de campo con poca infraestructura.

Como ya se mencionó, los PBDEs son aditivos químicos ampliamente utilizados como retardantes de llama que se han detectado en los distintos compartimentos ambientales en las últimas décadas. A pesar del gran número de estudios publicados sobre los niveles de estos compuestos, no se han establecido todavía métodos analíticos estándares para su determinación. Los PBDEs poseen propiedades fisicoquímicas similares a los PCBs, HCHs y otros COPs, por lo que los métodos utilizados generalmente se han basado en aquellos aplicados previamente para el análisis de estos COPs en muestras similares (Covaci et al., 2007).

Capítulo 5- Discusión de Resultados

En este contexto, en el artículo 1 se evaluó la aplicabilidad de un método de extracción en fase sólida (SPE) para el análisis de PBDEs, desarrollado y validado previamente para el análisis de COPs en muestras de deposición atmosférica y de nieve de zonas remotas (Carrera et al., 1998; Carrera et al., 2001).

En dicho trabajo se evaluó la eficiencia de extracción de los diferentes congéneres de PBDEs estudiados utilizando el método mencionado. Los ensayos se realizaron con muestras de agua Milli-Q a las que se les añadió diferentes concentraciones de los compuestos de interés. Los parámetros evaluados incluyeron el volumen de muestra, concentración de los analitos y estabilidad de los compuestos adsorbidos. Como parte de esta tesis doctoral se evaluó la influencia del tiempo de almacenamiento previo a la elución de los discos C18 y su efecto sobre la eficiencia de extracción de los PBDEs, así como la aplicabilidad del método optimizado en muestras reales de nieve de la zona de los Alpes tiroleses y de deposición atmosférica del Lochnagar. A partir del análisis de estas muestras se determinaron también los límites de detección y cuantificación del método.

Tal y como se describe en el capítulo 3, las condiciones especiales de la toma de muestra y la ubicación de los puntos de muestreo implican que el tiempo entre la extracción y la elución de los compuestos adsorbidos en los discos pueda variar entre una semana y un mes, por lo tanto, es importante estudiar la estabilidad de los PBDEs adsorbidos en los discos de extracción. Se estudiaron cuatro períodos de almacenamiento diferentes a -20°C: 0, 14, 21 y 28 días.

Los resultados obtenidos en las pruebas realizadas indicaron que no existían diferencias significativas en las eficiencias de extracción de PBDEs hasta los 21 días de almacenamiento a -20°C con valores similares para los congéneres tri- a hexabromados y porcentajes levemente más bajos para los heptaBDEs. Las muestras analizadas después de los 28 días de almacenamiento presentaban recuperaciones elevadas para los distintos congéneres de BDEs, especialmente los compuestos más volátiles o menos bromados. Una posible explicación de este resultado podría ser la degradación de los congéneres más pesados para dar lugar a los menos bromados durante el tiempo de almacenamiento (Nose et al., 2007; Rayne et al., 2006), sin embargo, no se observaron recuperaciones más

bajas para el heptaBDE en las muestras de 28 días comparado con los otros períodos de tiempo estudiados, por lo que se concluyó que probablemente las mayores recuperaciones se podían deber a una contaminación externa de la muestra durante el almacenamiento y/o su procesamiento. De todas formas, las recuperaciones para periodos de almacenamiento de 3 semanas son buenas, con valores medios de $95 \pm 22\%$.

Al realizar la media de las eficiencias de extracción de PBDEs obtenidas y su desviación estándar con los resultados de las condiciones estudiadas por Quiroz R. (diferentes volúmenes de muestra y dos niveles de concentraciones de los compuestos de interés) se pudo observar la misma tendencia en las recuperaciones de los PBDEs, a saber, una disminución de la eficiencia de extracción y un aumento de la variabilidad (alta desviación estándar relativa RSD) en función del grado de bromación de la molécula. Para los compuestos tri- hasta los hexabromados, las eficiencias de extracción son altas, en el rango de $70 \pm 20\%$ hasta $109 \pm 9\%$, mientras que los compuestos con un mayor número de bromos presentan porcentajes de recuperación menores y desviaciones estándares relativas altas. Estas diferencias entre los congéneres de PBDEs podrían estar relacionadas con sus propiedades fisicoquímicas. Los PBDEs más bromados son más hidrofóbicos, por lo que su adsorción/desorción de los discos C18 podría ser menos eficiente que la de los compuestos menos bromados.

A pesar de estas diferencias, los resultados obtenidos pueden considerarse satisfactorios para todos los congéneres analizados, por lo que la metodología analítica evaluada es adecuada para la extracción cuantitativa de estos compuestos en muestras acuosas a niveles bajos.

Para evaluar la eficiencia del método en muestras reales, se analizaron 5 muestras de nieve y 5 de deposición atmosférica de un volumen de 1 L en las condiciones descritas por Quiroz R. y un tiempo de almacenamiento de 21 días. A partir de estos análisis también se determinaron los límites de detección y cuantificación como 3 y 9 veces, respectivamente, la relación señal-ruido cerca del pico cromatográfico para cada compuesto. Para aquellos PBDEs que no estaban presentes en las muestras reales, se estimó un límite de detección instrumental a partir de la curva de calibración.

Capítulo 5- Discusión de Resultados

Los valores obtenidos de límites de detección y cuantificación del método en este estudio varían entre los 2,1 y los 10 pgL^{-1} , por debajo de otros límites de detección publicados por Polo et al. (7,5-190 pgL^{-1}) y más de 3 órdenes de magnitud menores que los publicados por Pepich et al. (120-1100 ngL^{-1}).

Al comparar los límites de detección y cuantificación del método con las concentraciones de PBDEs detectadas en muestras reales se observó que estos eran lo suficientemente bajos como para asegurar la determinación fiable de estos compuestos en muestras de aguas de lugares remotos. Así pues se puede concluir que la extracción en fase sólida (SPE) representa un método rápido, simple y cuantitativo para el análisis de PBDEs en muestras de agua a concentraciones bajas, del orden de los pocos pgL^{-1} .

Una de las técnicas instrumentales más utilizadas para la determinación de PBDEs es la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas en el modo de ionización química negativa (GC-MS-NICI). Generalmente se trabaja en el modo selectivo de iones para aumentar la sensibilidad y selectividad, pero en el caso concreto de estos compuestos los iones seleccionados son los de m/z 79 y 81. Estos iones, aunque son muy abundantes en el espectro de masas de estos compuestos, son poco específicos. Dada la complejidad de las muestras ambientales, el uso exclusivo de estos iones puede dar lugar a errores en la identificación de los distintos PBDEs lo que origina falsos positivos. Una buena solución para este problema sería el uso del fragmento $[\text{M}-\text{H}_x\text{Br}_y]^-$ para cada uno de los congéneres, sin embargo este ión es poco abundante, sobre todo en los congéneres más bromados, por lo que es necesario una optimización de los parámetros de la fuente de ionización con el fin de aumentar al máximo la intensidad de este fragmento.

La legislación sobre la prohibición o regularización de las distintas mezclas comerciales de PBDEs ha ido cambiando a lo largo de los años en los que se ha desarrollado esta tesis. Como ya se ha mencionado, en el año 2004 fueron prohibidas las mezclas de PentaBDE y OctaBDE en la Unión Europea, mientras que en el 2008 se reguló el uso del DecaBDE. Como resultado de todas estas restricciones el BDE 209 ha pasado a ser uno de los congéneres más abundantes en muestras ambientales.

Los congéneres que presentan mayor grado de bromación tienen puntos de ebullición muy elevados y una estabilidad térmica baja, que complica su análisis por cromatografía de gases. La degradación o la discriminación de estos compuestos pueden tener lugar tanto en la inyección como durante la separación cromatográfica.

Debido a las razones antes descritas fue necesario optimizar el método instrumental basado en la GC-MS NICI para la determinación de estos compuestos. Entre otros parámetros se evaluó las condiciones de inyección, temperatura de la fuente de iones y selección de los iones de cuantificación y confirmación, tal como se describe en el Artículo 2. Los diferentes ensayos se realizaron con una columna corta de 15 m y espesor de fase de 0,10 μm . El uso de columnas cortas y de poco espesor permite reducir el tiempo de retención de los compuestos, disminuyendo su posible degradación por exposición a altas temperaturas.

Para evitar la degradación y la descomposición de los congéneres más bromados y especialmente del BDE 209, se estudiaron 3 tipos de técnicas de inyección: splitless (realizada como parte de esta tesis doctoral), el sistema de vaporización a temperatura programada (PTV) y una modificación de PTV simulando inyección on-column (estos dos últimos realizados por Vizcaino E).

Entre los sistemas de inyección estudiados por Vizcaíno E., el sistema on-column fue el que mostró mejores resultados ya que apenas se observó degradación del BDE 209. Sin embargo, como en este tipo de inyección se introduce la totalidad de la muestra en la columna, se observó la presencia de interferencias que daban lugar a cromatogramas de baja calidad además de un deterioro rápido de la columna. El sistema de inyección PTV fue la mejor opción para el análisis de las muestras biológicas con alta cantidad de sustancias lipídicas, dado que disminuye la degradación térmica del BDE 209, baja la discriminación y limita la entrada de residuos a la columna.

En el sistema de inyección splitless los parámetros que se evaluaron fueron el tiempo de splitless, la temperatura del inyector y la presión del gas durante la inyección. Las condiciones que mostraron mejores resultados fueron una temperatura del inyector de 300°C, tiempo de splitless de 4 min y una presión de 200 kPa. Un aumento de la

Capítulo 5- Discusión de Resultados

temperatura de 275 a 300°C aumenta la respuesta del BDE 209 en un 25%, sin embargo temperaturas superiores a 300°C provocaban su degradación térmica, obteniéndose menores intensidades. Al aumentar el tiempo de splitless entre 0,8 y 4 min se observó un aumento de la señal del BDE 209; sin embargo valores superiores a 4 min no mejoraban la intensidad de la señal.

En cuanto a la presión del gas, se determinó 200 kPa como el valor óptimo ya que presiones superiores o inferiores a este valor dieron lugar a intensidades menores. Si bien el modo de inyección splitless a priori no era el que presentaba los mejores resultados, mínima degradación para el BDE 209 y mayor intensidad de la señal comparado con el sistema de PTV, en la práctica, al inyectar las muestras de nieve con los dos sistemas, los mejores resultados se obtuvieron con el sistema de inyección splitless con una baja o nula concentración de los productos de degradación del BDE 209 (BDE 206, 207, 208) y la detección de todos los congéneres estudiados.

Para mejorar la selectividad del método era necesario optimizar las condiciones de la fuente de ionización para aumentar la respuesta del fragmento $[M-H_xBr_y]^-$. Los parámetros que mostraron más influencia en la intensidad de este ión fueron la temperatura y la energía de ionización. Un aumento de la temperatura y de la energía de ionización se reflejaba en un aumento de la respuesta del ion bromo ($m/z=79$) y una disminución de la respuesta de los iones $[M-H_xBr_y]^-$. Finalmente se establecieron 200°C y 70eV, como los valores óptimos de temperatura y energía de ionización de la fuente.

En estas condiciones, se calculó el límite de detección del método (MDL) como 3 veces la desviación estándar de la señal obtenida para los distintos congéneres en los blancos de método. En el caso de aquellos congéneres que no aparecieran en los blancos, se determinó un límite de detección instrumental como 3 veces el valor de la relación señal-ruido. El MDL varió entre 1,5 y 15 pgL^{-1} para la mayoría de los congéneres, lo cual permite la determinación de las concentraciones de PBDEs en las muestras de nieve, incluyendo el BDE 209.

Con el método de extracción descrito en el artículo 1 y el de análisis cromatográfico del artículo 2 se realizó la extracción, separación, identificación y

cuantificación de los congéneres de PBDEs con un amplio rango de bromación, incluido el decaBDE, a nivel de trazas en las 125 muestras de deposición atmosférica y las 36 muestras de nieve, así como los blancos de método y de campo de cada punto de muestreo.

5.2- Distribución de COPs en muestras de nieve y deposición atmosférica en zonas remotas de Europa

5.2.1- COPs en muestras de nieve

En esta sección se discuten los resultados obtenidos a partir de 12 muestras nieve de las Montañas Tatra recogidas en Abril del 2005 (Artículo 3). Los puntos de muestreo se seleccionaron a lo largo de un gradiente altitudinal que implica a su vez, un gradiente de temperatura. Si bien estudios previos realizados en la zona habían determinado la presencia de COPs en diferentes compartimentos ambientales, incluida la nieve, esta era la primera vez que se realizaba un estudio de la distribución de los contaminantes a lo largo de un gradiente altitudinal, lo que proporciona una valiosa información sobre los factores que influyen en los procesos de transporte y acumulación de COPs en las zonas frías del planeta, gobernados por la temperatura ambiente.

5.2.1.1- Propiedades de las muestras de nieve

Las características de las muestras de nieve analizadas se determinaron a partir de parámetros como la densidad, profundidad de la nieve en equivalentes de agua (SWE) y la superficie específica de la nieve (SSA). Este último parámetro es especialmente importante ya que nos define el intercambio aire-nieve de los compuestos que se encuentran en la fase gas del aire. La SSA representa el área de nieve accesible para la adsorción de los contaminantes orgánicos y determina la máxima cantidad de compuesto químico que puede ser adsorbido por la nieve. En general, la nieve reciente posee unos valores de SSA elevados y, por lo tanto, una mayor capacidad de adsorción y retención de los contaminantes gaseosos. Con el paso del tiempo, las características de la nieve van cambiando y los valores de SSA disminuyen, por lo que la nieve “envejecida” posee una menor capacidad de retención de los COPs. Los valores de SSA calculados para las

muestras de nieve recogidas al final del periodo invernal en las Montañas Tatra son comparables a los valores característicos de nieve envejecida que aparecen en la literatura. Las muestras de los puntos de mayor altitud presentaban valores de SSA menores, lo cual implica capacidades de adsorción más bajas. La disminución de los valores de SSA en la nieve con el tiempo aumenta la volatilización de los contaminantes acumulados en este compartimento ambiental y su paso de nuevo a la atmósfera. Este proceso es más importante para los compuestos más volátiles.

5.2.1.2- Concentración de los compuestos estudiados

Los PAHs fueron los compuestos más abundantes a todas las altitudes en la zona estudiada con niveles un orden de magnitud mayor que los otros compuestos estudiados. Las concentraciones de PAHs encontradas fueron similares a las detectadas en zonas urbanas y consistentes con los niveles de estos compuestos determinados en aire, sedimentos y organismos acuáticos de esta zona. Estos niveles tan elevados de las Montañas Tatra podrían reflejar la influencia de distintas fuentes en la zona, pero sobre todo las emisiones industriales provenientes del antiguo "Triangulo Negro" y de la calefacción doméstica típica de la zona, basada fundamentalmente en la combustión de madera y carbón. El Triangulo Negro constituía una extensa área industrial y de explotación de minas de carbón que abarcaba parte de Alemania, Polonia y República Checa.

Los PCBs (expresados como la suma de los congéneres estudiados PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138 y 180) fueron los compuestos organohalogenados más abundantes a todas las altitudes estudiadas. El BDE 209 se detectó a concentraciones similares a las de los PCBs. Los compuestos detectados a concentraciones más bajas en ambas zonas de estudio fueron los congéneres de PBDEs más volátiles, los endosulfanos, los HCHs y el HCB.

Si se comparan los niveles de COPs detectados en las zonas de estudio con las concentraciones descritas en nieve de otras zonas remotas se observa que tanto los PCBs como el HCB muestran niveles similares, mientras que los plaguicidas como los HCHs y los endosulfanos presentan concentraciones más bajas que las medidas en estudios previos.

5.2.1.3- Composición de los COPs en nieve

La distribución relativa de PAHs en nieve de la zona de estudio fue uniforme a lo largo del gradiente altitudinal. Los compuestos más abundantes fueron fluoranteno (Fla) (que representaba más del 20% del total de PAHs) seguido por pireno (Pyr) y fenantreno (Phe). La suma de estos tres compuestos supone más del 40% del contenido total de PAHs. Estos compuestos se encuentran principalmente en la fase gas de aire, por lo que su detección en las muestras de nieve pone de manifiesto su capacidad para arrastrar y/o adsorber estos compuestos de la atmósfera. Otros PAHs detectados a todas las altitudes fueron: criseno + trifenileno (Chr+Tri), benzo[*b+j*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*a*]pireno (B[*a*]P), benzo[*e*]pireno (B[*e*]P), indeno[1,2,3-*cd*]pireno y benzo[*ghi*]perileno, todos ellos se encuentran en la atmósfera fundamentalmente adsorbidos a la materia particulada. La presencia de todos estos compuestos en las muestras de nieve de las Montañas Tatra confirma la capacidad de arrastre de los contaminantes atmosféricos que posee esta forma de precipitación, tanto de la fase gas como de los asociados a las partículas.

Las distribuciones de PAHs en los paquetes de nieve estudiados se caracterizan también por una abundancia relativa elevada de los PAHs más reactivos. Pyr, benz[*a*]antraceno (B[*a*]A) y B[*a*]P son más susceptibles a la fotodegradación que sus correspondientes isómeros, Fla, Chr+Tri y B[*e*]P, respectivamente. En general, se obtuvieron relaciones más altas de Pyr/(Pyr+Fla), B[*a*]A/(Chr+Tri+B[*a*]A) y B[*a*]P/(B[*e*]P+B[*a*]P) en las muestras de nieve que en muestras de agua de lagos o suelos recogidas en la misma región, indicando una proporción más alta de los isómeros químicamente lábiles en las muestras de nieve. Por otro lado, las relaciones de PAHs de la nieve eran similares a las calculadas en muestras de aire (fase particulada+gaseosa) recogidas en la estación meteorológica de Skalnaté Pleso (1787 m snm), uno de los puntos del gradiente altitudinal de las Montañas Tatra. Este resultado muestra una buena conservación de la composición atmosférica de los PAHs depositados en la nieve. Hay que destacar que las mayores concentraciones de PAHs en la atmósfera se han detectado en invierno, la estación con mayor proporción de precipitación en forma de nieve, por lo que se puede concluir que la

Capítulo 5- Discusión de Resultados

nieve juega un papel importante en la deposición y posterior acumulación de los PAHs en las zonas de alta montaña, tanto por su elevada capacidad de arrastre de estos contaminantes, como por su posterior preservación, sobre todo de aquellos PAHs más lábiles.

De los catorce congéneres de PBDEs analizados (BDE 17, 28, 47, 66, 71, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 190 y 209) en los paquetes de nieve de las Montañas Tatra, solo se detectaron el BDE 47, 99, 100 y el BDE 183 en todas las muestras por encima del límite de detección. El decaBDE fue el congénere más abundante, aunque sus concentraciones mostraron una elevada variabilidad. Las concentraciones relativamente altas de este compuesto detectadas en el paquete de nieve de la zona estudiada pone de manifiesto su capacidad de transporte a larga distancia por vía atmosférica, a pesar de su baja volatilidad.

Los congéneres mayoritarios detectados están presentes en las mezclas técnicas comerciales penta-, octa- y decaBDE, por lo que la composición de PBDEs detectada en la nieve de la zona de muestreo es consistente con la composición de las fuentes potenciales de estos compuestos en Europa. Sin embargo, los compuestos menos bromados también pueden formarse por degradación en el medio ambiente del decaBDE, por lo que no se puede excluir una cierta contribución de los productos de degradación del BDE 209 en la composición de PBDEs detectada en las muestras de nieve estudiadas.

Tal y como se describe en el apartado 1.2.1.2, el HCH fue utilizado como insecticida comercial como una mezcla técnica de todos los estereoisómeros en la que predominaba el α -HCH con una proporción de α -HCH/ γ -HCH en el rango de 4-7. Esta mezcla fue reemplazada por el uso del isómero γ -HCH, también denominado lindano. Por lo tanto, la relación α -HCH/ γ -HCH se ha usado frecuentemente para determinar el origen de estos compuestos en el medio, ya que nos permite discriminar entre la aplicación de la mezcla técnica o del lindano. Ambos isómeros, α -HCH y γ -HCH, fueron detectados en todas las muestras de nieve analizadas en las Montañas Tatra. En todos los casos, la concentración de γ -HCH fue mayor que la de α -HCH, con relaciones de α -HCH/ γ -HCH del orden de 0,22-1,58, claramente inferiores a los valores medidos en la mezcla técnica de HCH. Este

resultado está de acuerdo con la eliminación gradual de la mezcla técnica de HCH en Europa y la subsecuente aplicación del lindano.

El endosulfan era un insecticida ampliamente usado durante la toma de muestra de este estudio. La formulación comercial contenía la mezcla de los isómeros α -endosulfan (aprox. 64-67%) y del β -endosulfan (aprox. 29-32%). Una vez en el medio ambiente, ambos isómeros se degradan para dar lugar al endosulfan sulfato, por lo que generalmente se detecta la mezcla de los tres compuestos. El compuesto principal detectado en las muestras de nieve fue el endosulfan sulfato, cuyas concentraciones representaban un 50-70% del total de estos compuestos, seguido por el β -endosulfan y en menor proporción α -endosulfan. El predominio del producto de degradación en las Montañas Tatra indica que esta zona se encontraría bajo el impacto de residuos de la aplicación de endosulfanos en el pasado o, más probablemente, contribuciones provenientes de un transporte a larga distancia.

5.2.1.4- Distribución altitudinal de los contaminantes

Estudios previos indican que las concentraciones de compuestos orgánicos semivolátiles en nieve tienden a aumentar con la altitud según el modelo de destilación global descrito en el apartado 1.3; sin embargo, estos estudios incluían muestras de distintas zonas de alta montaña por lo que los resultados podían estar afectados por la influencia de otros factores como la distancia de las fuentes de emisión o las características orográficas de cada zona, entre otros. El hecho de estudiar la distribución de los contaminantes en un gradiente altitudinal de una misma zona montañosa elimina el efecto de todos estos factores y permite determinar con mayor precisión la influencia de la temperatura en la distribución de los COPs.

Los resultados obtenidos en esta tesis doctoral mostraron esta misma tendencia. Se observaron gradientes altitudinales de las concentraciones de los contaminantes en nieve para la mayoría de los compuestos, que implicaban un aumento de sus niveles al aumentar la altitud o, lo que es lo mismo, al disminuir la temperatura. El análisis de regresión entre el logaritmo del flujo de deposición en nieve y la altitud del punto de

Capítulo 5- Discusión de Resultados

muestreo exhibía unos coeficientes de correlación positivos estadísticamente significativos ($p < 0.05$). Las excepciones a esta tendencia general fueron el HCB, α -HCH, BDE 209 y endosulfan sulfato.

Un estudio más detallado de la distribución de estos compuestos en función de su volatilidad indicó que los congéneres menos volátiles se acumulaban en mayor medida en los puntos de mayor altitud que los congéneres más volátiles, de tal manera que el PCB 101 fue el compuesto más abundante en los puntos más bajos (1683-1840 m snm) y el PCB 138 fue el predominante en los puntos altos (2150-2634 m snm). Estas diferencias observadas en función de la volatilidad se han relacionado con procesos post-deposicionales, que son los que en última instancia determinan el contenido y la composición final de los COPs en la nieve. La revolatilización de la mayoría de los compuestos volátiles durante el envejecimiento de la nieve daría como resultado un enriquecimiento en las sustancias menos volátiles. Esta revolatilización es más significativa en la nieve que en cualquier otro compartimento ambiental, ya que los coeficientes de partición nieve-aire de los compuestos orgánicos son más bajos que los correspondientes coeficientes suelo-aire y vegetación-aire. La existencia de estos procesos de revolatilización se puso de manifiesto al observar la relación existente entre la superficie específica de las muestras de nieve (SSA) analizadas y la proporción entre PCBs de baja/alta volatilidad ($\Sigma\text{PCBs}(153,138,180)/\Sigma\text{PCBs}(52,101,118)$). Esta relación indicó un enriquecimiento selectivo de los PCBs menos volátiles al disminuir los valores de SSA, lo cual es consistente con la menor capacidad de la nieve envejecida para retener los compuestos más volátiles. La tendencia no es estadísticamente significativa debido probablemente a la poca diferencia que existía entre los valores de SSA calculados. Este efecto podría explicar la falta de correlación con la altitud observada para los compuestos más volátiles como el HCB o el α -HCH.

Así pues, el efecto de “cold-trapping” o “trampa fría” es el factor predominante que determina la distribución de los contaminantes en la nieve acumulada en las laderas de la montaña estudiada, a pesar de que otros procesos como la disminución de la SSA de

la nieve pueden enmascarar, o incluso contrarrestar, este efecto en el caso de los compuestos más volátiles.

El endosulfan sulfato no presentó una tendencia altitudinal definida en la zona estudiada. Sin embargo, el flujo de deposición anual de este compuesto mostró una correlación positiva estadísticamente significativa ($p < 0.05$) con la concentración de partículas. El BDE 209 mostró la misma tendencia que el endosulfan sulfato. Ambos compuestos poseen una presión de vapor baja y un coeficiente de partición octanol-aire (K_{oa}) alto, por lo que en la atmósfera se encuentra asociados fundamentalmente al material particulado que gobernará su transporte a larga distancia. Una vez en la nieve, sus K_{oa} altas los mantiene unidos a las partículas, por lo tanto su distribución y destino final en la nieve están ligados a la distribución de las partículas atmosféricas. Este resultado explicaría la falta de correlación con la altitud observada para estos compuestos.

El análisis de regresión lineal entre el logaritmo de los flujos de deposición de PAHs y la altitud indicó una correlación positiva estadísticamente significativa ($p < 0.05$) para la mayoría de los compuestos. Se observó también una correlación positiva entre la relación de LMW/HMW PAHs (LMW-PAHs de acenaftileno a pireno; HMW-PAHs de benz[*a*]antraceno a coroneno) y los valores de SSA. Este resultado, similar al observado en los compuestos organohalogenados, pone de manifiesto la pérdida preferencial de los PAHs más volátiles al disminuir la SSA de la nieve.

5.2.2- Deposición atmosférica de polibromodifenil éteres en zonas remotas de Europa

En este apartado se discuten los resultados obtenidos a partir del análisis de PBDEs en 125 muestras de deposición atmosférica total (seca+húmeda), recogidas mensualmente de forma continua durante más de 24 meses en cuatro zonas remotas de alta montaña europeas. Tal y como se mencionó en la sección 3.1, los puntos de muestreo seleccionados son representativos del gradiente climático y de contaminación de Europa: Lago Redon (Pirineos) y Lochnagar (Montes Grampianos) ubicados en sur y noroeste del continente, respectivamente, Gossenköllesee (Alpes tiroleses) en el centro y Skalnaté Pleso (Montañas Tatra) en el este de Europa.

Capítulo 5- Discusión de Resultados

Los flujos de deposición de PBDEs detectados en este trabajo fueron similares en todos los puntos estudiados con diferencias entre ellos de un factor de 2 como máximo. De los catorce congéneres de PBDE analizados en las muestras de deposición atmosférica, solo diez de ellos se detectaron por encima del límite de detección del método en los cuatro puntos de muestreo. El orden de abundancia de los congéneres detectados por encima del límite de cuantificación fue BDE 209 > BDE 47, BDE 99 > BDE 100, BDE 183. Esta composición es consistente con los aportes de las mezclas comerciales de decaBDE, principalmente BDE 209, y pentaBDE (constituida mayoritariamente por BDE 47, BDE 99 y BDE 100). A pesar de ello, la composición relativa de los congéneres detectada en las muestras de deposición atmosférica era similar, pero no idéntica a la de las mezclas comerciales. Estas diferencias se han atribuido a procesos de fotooxidación que pueden sufrir determinados congéneres durante el transporte a larga distancia y que se traducen en una disminución de la proporción de BDE99 y, en menor medida, BDE 47 con respecto a las mezclas técnicas. Estos efectos fueron más importantes en los lugares ubicados a una mayor altitud (2000 m snm), como Gossenköllesee y Lago Redon, y durante los meses más cálidos, de acuerdo sus niveles de insolación más elevados con respecto a las zonas de menor altitud o durante los meses fríos.

Estas diferencias en la altitud podrían explicar también las diferencias detectadas en la relación de los flujos de deposición de PBDEs y las partículas atmosféricas entre las zonas estudiadas. Tanto en Skalnate como en el Lochnagar se observaron correlaciones estadísticamente significativas entre la deposición total de partículas y los flujos de todos los congéneres de PBDEs, excepto el BDE 209 en Skalnate. Por el contrario, en el Lago Redon y Gossenköllesee no se observó ninguna relación entre los niveles de PBDEs y la deposición de partículas (salvo el BDE 47 en los Alpes). Esta falta de correlación contrasta con los datos descritos en la literatura que indican una asociación importante de estos compuestos con las partículas atmosféricas, asociación que puede llegar a ser del 95% en el caso del BDE 209.

Como ya se ha mencionado, una diferencia importante entre Lochnagar y Skalnate respecto a los otros dos puntos de muestreo es la altitud. Las partículas atmosféricas que

se transportan por encima de los 2000 m snm probablemente tienen diferentes orígenes y una mayor variabilidad en el contenido de PBDEs que las que se encuentran a menor altitud. Esa variedad en las partículas podría ser la causa de la falta de correlación entre el BDE 209 y la deposición total de partículas observada en estos puntos. No obstante, en algunos casos también podría estar relacionada con los procesos de fotodegradación que pueden sufrir algunos congéneres. Estudios previos sobre los niveles de PBDEs depositados en nieve recogida en Skalnate (Artículo 3 de esta tesis) en Abril del 2005 (dentro del período de muestreo de este estudio) mostraron una buena correlación entre el contenido de partículas de la columna de nieve y los niveles de BDE209. Estas discrepancias entre los resultados obtenidos en las muestras de deposición atmosférica y la columna de nieve recogidas en el mismo punto podrían ser debidos a la fotodegradación del BDE209, que tendría lugar preferentemente durante los meses cálidos cuando la radiación solar es mayor. En invierno, la radiación solar es más baja por lo que la fotodegradación de los compuestos es menor. Por otro lado, estudios previos han mostrado la capacidad de la nieve para preservar compuestos fotolábiles como pueden ser determinados isómeros de PAHs (Artículo 3). Ambos factores, insolación baja y preservación en la nieve, podrían explicar las diferencias detectadas entre los dos tipos de muestras de deposición atmosférica estudiadas.

También se investigó la influencia de los parámetros meteorológicos en la deposición de PBDEs, observándose correlaciones positivas estadísticamente significativas con la precipitación y la temperatura en Skalnate para todos los congéneres excepto el BDE 209. La relación con la precipitación indicaría que el mecanismo más importante de eliminación de estos compuestos de la atmósfera es la deposición húmeda (tanto de partículas como de los compuestos en fase gas). Por otra parte, el aumento de los flujos de deposición con la temperatura implica un aumento de la deposición en los periodos cálidos (junio a octubre). Esta tendencia estacional también se ha observado en otras familias de COPs como los PCBs y se ha atribuido a los aportes adicionales de contaminantes a la atmósfera por revolatilización de aquellos acumulados en los ecosistemas terrestres, lo que se denominan fuentes secundarias. El hecho de que esta

Capítulo 5- Discusión de Resultados

tendencia únicamente se observe en Skalnate probablemente se debe a su cercanía a regiones con una elevada carga de contaminantes (como lo es el antiguo Triangulo Negro) comparado con el resto de zonas de estudio.

El estudio del origen de las masas de aire para cada muestra de deposición analizada indicó una relación clara entre los niveles de deposición de PBDEs en el Lago Redon y Lochnagar, los dos puntos situados en la zona más occidental del continente, y el porcentaje de trayectorias de aire que provenían del Atlántico Norte (flujos de aire del norte/noroeste, USA, Canadá y Groenlandia), cuya contribución al total de masas de aire que llegaban a estas zonas varió entre el 30 y 40 %. En el Lochnagar esta tendencia se observó para todos los PBDEs, excepto el BDE 209, mientras que en el Lago Redon todos los PBDEs mostraron una cierta relación, pero únicamente el BDE 154, BDE 183 y BDE 209 presentaron correlaciones estadísticamente significativas. En el caso del Lago Redon, se obtuvieron coeficientes de regresión mejores cuando únicamente se consideraron los porcentajes de trayectorias provenientes del Atlántico Norte sin pasar por Gran Bretaña, consideradas como una fuente importante de PBDEs al aire en Europa, indicando que estos resultados no estaban relacionados con posibles emisiones regionales. Los congéneres que presentaron una correlación estadísticamente significativa fueron el BDE 100, BDE 154, BDE 183 y BDE 209. Como en el caso anterior, los flujos de deposición del BDE 99 y BDE 47 presentaron una tendencia positiva con las trayectorias provenientes directamente de USA/Canadá, aunque no se obtuvo una correlación estadísticamente significativa, lo cual puede ser debido al menor número de datos disponibles en este caso que impediría obtener un modelo de regresión con suficiente poder estadístico. Por otro lado, las concentraciones de estos dos congéneres están influidas por muchos procesos ambientales como volatilizaciones, degradaciones fotoquímicas o formación a partir de congéneres con mayor número de bromos en la molécula. Como ya se ha mencionado, estos procesos son más probables en el Lago Redon debido a su elevada altitud y afectarían las posibles relaciones entre los niveles de estos congéneres y el origen de las masas de aire. Estos procesos de fotooxidación no tienen lugar en el Lochnagar donde la composición de PBDEs en deposición atmosférica coincidía con la detectada en las

mezclas comerciales. En este punto, la falta de correlación entre los flujos de BDE209 y las trayectorias del Atlántico Norte sugiere la presencia de una fuente adicional de decaBDE en el Lochnagar, probablemente de origen local o regional. Estas correlaciones de los flujos de PBDE con los porcentajes de masas de aire del oeste son consistentes con el régimen de vientos predominante en Europa (que fluyen de oeste a este) y el elevado grado de contaminación por PBDEs en Estados Unidos comparado con Europa. Estos resultados, detectados en dos puntos del oeste de Europa separados por 1600 km, sugieren una contribución transcontinental de PBDEs hacia Europa desde Norte América por transporte atmosférico a larga distancia.

Otro resultado a destacar es la existencia en el Lago Redon de una correlación positiva entre el flujo de partículas y las masas de aire que provenían del sur. Este resultado es coherente con el transporte de cantidades importantes de polvo desde el norte de África a través del Mar Mediterráneo a Europa (los conocidos episodios de polvo Sahariano), que tiene lugar principalmente en verano, y explicaría la falta de correlación observada entre los flujos de PBDEs y la cantidad de partículas en este punto de muestreo. Tal y como se ha mencionado, los mayores aportes de PBDEs en esta zona están relacionados con las masas de aire del Atlántico Norte que transportan una carga importante de contaminantes desde Norte América, pero cuya concentración de partículas es baja. Por otro lado, las trayectorias provenientes del sur corresponden a masas de aire relativamente limpias que aportarían una gran cantidad de partículas.

Capítulo 6

Conclusiones

Capítulo 6- Conclusiones

Los estudios llevados a cabo en la presente tesis doctoral han permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

- Se ha desarrollado un método analítico basado en la extracción en fase sólida (SPE) que constituye un método de extracción rápido, simple y cuantitativo para el análisis de polibromodifenil éteres (PBDEs) en muestras de agua a niveles de pgL^{-1} . Las eficacias de extracción variaron entre 70-110 % con una desviación estándar relativa del 8 al 20%, dependiendo del congénere. Las recuperaciones más bajas y la mayor variabilidad se observaron entre los congéneres con mayor número de bromos. Los límites de detección y cuantificación del método variaban entre 2,1 y 10 pgL^{-1} . El método desarrollado permite la extracción de estos compuestos en áreas remotas con niveles bajos y una disponibilidad limitada de instrumentación.
- Se ha desarrollado un método instrumental para la determinación de PBDEs en muestras ambientales y biológicas basado en la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en el modo de ionización química negativa (GC-MS-NICI). A pesar de que el estudio de los diferentes sistemas de inyección indicó que el sistema mediante PTV proporcionaba los mejores resultados, en relación con la máxima transferencia de compuestos a la columna cromatográfica y mínima degradación de los congéneres más bromados en el inyector, la inyección en splitless resultó ser más reproducible y adecuada en el caso de análisis de muestras ambientales. Por otro lado, la optimización de los parámetros de la fuente de iones permitió aumentar la abundancia relativa de los fragmentos de masa alta, mejorando significativamente la selectividad del método con respecto a los utilizados tradicionalmente.
- El método instrumental desarrollado permite la determinación de congéneres de PBDEs con un amplio grado de bromación, incluido el BDE 209, en un único análisis cromatográfico a niveles de femtogramos. Por ello resulta adecuado para el análisis de un gran número de muestras ambientales con niveles traza, como es el caso de la deposición atmosférica de zonas de alta montaña.

Capítulo 6- Conclusiones

- El análisis de COPs en la columna de nieve total acumulada durante un invierno en las Montañas Tatra indicó la presencia de estos contaminantes en todas las muestras y altitudes. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos fueron los compuestos más abundantes, con concentraciones un orden de magnitud superiores al resto de contaminantes estudiados. Entre los compuestos organohalogenados encontrados destacan los policlorobifenilos (PCBs) y el BDE 209, seguidos de los PBDEs menos bromados, endosulfanos, hexaclorociclohexanos (HCHs) y hexaclorobenceno (HCB). La presencia de BDE 209 en la nieve pone de manifiesto la capacidad de transporte atmosférico a larga distancia de este contaminante hidrofóbico y de baja volatilidad.
- Se ha observado una correlación positiva entre las concentraciones de COPs encontradas en las muestras de nieve y la altitud del punto de muestreo, que refleja las diferencias de temperatura ambiente en cada nivel analizado. Esta dependencia se ha encontrado para todos los analitos estudiados, excepto el BDE 209, el endosulfan sulfato y los compuestos más volátiles, como el HCB y α -HCH. Por el contrario, las concentraciones de BDE 209 y endosulfan sulfato mostraron una correlación positiva estadísticamente significativa con el contenido total de partículas en la nieve, lo que muestra que su transporte atmosférico está asociado con el material particulado, presente en la nieve. Ello es coherente con la baja volatilidad de estos compuestos. Por otro lado, se ha observado que el área superficial específica de la nieve, que rige el intercambio aire-nieve, determina su concentración en este compartimiento ambiental y, por tanto, explica que las concentraciones de los compuestos más volátiles, α -HCH y HCB, no tengan una distribución correlacionada con la temperatura ambiente.
- El estudio de la distribución de contaminantes en las Montañas Tatra muestra la importancia de la nieve en la acumulación de COPs en los ecosistemas de alta montaña y confirma la temperatura ambiente como el factor determinante de la acumulación de estos compuestos en las zonas remotas de acuerdo con el modelo de “trampa-fría”.

- Los flujos de deposición atmosférica de PBDEs en las zonas de alta montaña de Europa estudiadas, muestran diferencias máximas entre zonas de un factor de 2. El BDE 209 es el congénere más abundante, seguido del BDE 47, BDE 99 y BDE 100. Esta composición es consistente con los aportes de las principales mezclas comerciales utilizadas en Europa, pentaBDE y decaBDE. También, se han observado procesos de degradación fotolítica durante el transporte atmosférico que han modificado la proporción relativa de algunos congéneres, sobre todo BDE 99 y BDE 47, con respecto a la mezcla técnica. Estas transformaciones son más intensas en los lugares ubicados por encima de los 2000 m, Lago Redon y Gossenköllesee, y en particular durante los períodos cálidos, lo que es coherente con un mayor grado de insolación.
- Las diferencias de altitud también afectan al grado de asociación de estos compuestos con las partículas atmosféricas. Así se ha observado una correlación positiva entre los flujos de deposición de PBDEs y las partículas en los puntos situados a menor altura. Este resultado indica que las partículas transportadas a altitudes por encima de los 2000 m sobre el nivel del mar tienen diferente origen y contenido de PBDEs que aquellas transportadas a altitudes más bajas.
- En las zonas más cercanas a los focos de contaminación se ha observado una dependencia de los flujos de deposición de PBDEs con la temperatura. Este efecto se ha identificado también en otras familias de COPs como los PCBs, e indica una contribución importante de las fuentes secundarias de estos compuestos como consecuencia del aumento de la volatilización de los compuestos previamente acumulados en las superficies terrestres.
- El estudio de las retro-trayectorias de las masas de aire en las zonas de estudiadas muestra una fuente de PBDEs localizada en el centro y este de Europa que se caracteriza por una composición directamente relacionada con la mezcla comercial pentaBDE.
- En las estaciones de estudio más occidentales, Lochnagar y Lago Redon, se ha encontrado una correlación positiva entre los flujos de deposición de PBDEs y las

Capítulo 6- Conclusiones

masas de aire provenientes del Atlántico Norte, con origen en USA y Canadá. Esta correlación observada en dos zonas de alta montaña separadas 1600 km sugiere una transferencia transcontinental por vía atmosférica de estos contaminantes desde América del Norte hacia Europa.

Bibliografía

Bibliografía

Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, Å. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environmental International*. **2003**, 29 (6) 683-689.

Anderson, P. N., Hites, R. A. OH radicals reactions: The major pathway for polychlorinated biphenyls from the atmosphere. *Environmental Science and Technology*. **1996**, 30, 1756-1763.

Atlas, E., Giam, C. S. Global transport of organic pollutants-Ambient concentrations in the remote marine atmosphere. *Science*. **1981**, 211, 163-165.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, **1995**.

Bailey, R.E. Global hexachlorobenzene emissions. *Chemosphere*. **2001**, 43, 167-182.

Ballschmiter, K., Zell, M. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor- and Clophen-PCB mixtures. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*. **1980**, 302, 20-31.

Ballschmiter K., Hackenberg R., Jarman WM., Looser R. Man-made chemicals found in remote areas of the World: The experimental definitions for POPs. *Environmental Science and Pollution Research*. **2002**, 9 (4) 274-288.

Barber, J.L., Sweetman, A.J., van Wick, D., Jones, K.C. Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes. *Science of Total Environment*. **2005**, 349 (1-3) 1-44 .

Becker, S., Halsall, C. J., Tych, W., Kallenborn, R., Su, Y., Hung, H. Long-term trends in atmospheric concentrations of alpha- and gamma-HCH in the Arctic provide insight into the effects of legislation and climatic fluctuations on contaminant levels. *Atmospheric Environment*. **2008**, 42 (35) 8225-8233.

Behymer, T. D., Hites, R. A. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environmental Science and Technology*. **1988**, 22, 1311-1319.

Beniston, M. Mountain climates and climatic change: An overview of processes focusing on the European Alps. *Pure and Applied Geophysics*. **2005**, 162 (8-9) 1587-1606.

Benner B.A., Wise S.A., Currie L.A., Klouda G.A., Klinedinst D.B., Zweidinger R.B., Stevens R.K., Lewis C.W. Distinguishing the contributions of residential wood combustion and mobile source emissions using relative concentrations of dimethylphenanthrene isomers. *Environmental Science and Technology*. **1995**, 29, 2382-2389.

Bibliografia

Beyer, A., Wania, F., Gouin, T., Mackay, D., Matthies, M. Selecting internally consistent physicochemical properties of organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **2002**, *21*, (5) 941-953.

Bezares-Cruz, J., Jafvert, C. T., Hua, I. Solar Photodecomposition of Decabromodiphenyl Ether: Products and Quantum Yield. *Environmental Science and Technology*. **2004**, *38*, (15) 4149-4156.

Bidleman, T.F. Atmospheric processes: wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their water vapor partitioning. *Environmental Science and Technology*. **1988**, *22*, 361-367.

Blais, J. M., Schindler, D. W., Muir, D. C. G., Kimpe, L. E., Donald, D. B., Rosenberg, B. Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada. *Nature*. **1998**, *395*, 585-588.

Blais J.M., Schindler D.W., Muir D.C.G., Sharp M., Donald D., Lafrenière M., Braekevelt E., Strachan W.M.J. Melting glaciers: a major source of persistent organochlorines to subalpine Bow Lake in Banff National Park, Canada. *Ambio*. **2001**, *30*, 410-415.

Breivik, K., Pacyna, J. M., Munch, J. Use of alpha-, beta- and gamma-hexachlorocyclohexane in Europe, 1970-1996. *Science of the Total Environment*. **1999**, *239*, (1-3) 151-163.

Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 1. Global production and consumption. *Science of the Total Environment*. **2002**, *290*, 181-198.

Breivik, K., Wania, F., Muir, D. C. G., Alaee, M., Backus, S., Pacepavicius, G. Empirical and Modeling Evidence of the Long-Range Atmospheric Transport of Decabromodiphenyl Ether. *Environmental Science and Technology*. **2006**, *40*, (15) 4612-4618.

Brubaker, W. W., Hites, R. A. OH reaction kinetics of gas-phase α - and γ -hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene. *Environmental Science and Technology*. **1998**, *32*, 766-769.

Budavari, S., Phillips, H. R. Centennial reflections of the Department of Mining Engineering at the University of the Witwatersrand. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy* **1996**, *96*, (5) 201-213.

Calamari, D., Bacci, E., Focardi, S., Gaggi, C., Morosini, M., Vighi M. Role of plant biomass in the global environmental partitioning of chlorinated hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*. **1991**, *25*, 1489-1495.

Cape, J.N., Methven, J., Hudson, L.E. The use of trajectory cluster analysis to interpret trace gas measurements at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment*. **2000**, *34*, 3651-3663.

Carrera, G., Fernandez, P., Vilanova, R., Grimalt, J. O. Analysis of trace polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds in atmospheric residues by solid-phase disk extraction. *Journal of Chromatography A*. **1998**, *823*, (1-2) 189-196.

Carrera, G., Fernandez, P., Vilanova, R. M., Grimalt, J. O. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmospheric Environment*. **2001**, *35*, (2) 245-254.

Carrera, G., Fernandez, P., Grimalt, J. O., Ventura, M., Camarero, L., Catalan, J., Nickus, U., Thies, H., Psenner, R. Atmospheric deposition of organochlorine compounds to remote high mountain lakes of Europe. *Environmental Science and Technology*. **2002**, *36*, (12) 2581-2588.

Carrizo D., Grimalt J.O., Ribas-Fito, N., Sunyer, J., Torrent, M. Physical-chemical and maternal determinants of the accumulation of organochlorine compounds in four-year-old children. *Environmental Science and Technology*. **2006**, *40*, (5) 1420-1426.

Carrizo, D., Grimalt, J.O., Ribas-Fito, N., Torrent, M., Sunyer, J. In utero and post-natal accumulation of organochlorine compounds in children under different environmental conditions. *Journal of Environmental Monitoring*. **2007**, *9*, (6) 523-529.

Convenio de Estocolmo (<http://www.pops.int>)

Cotham, W. E., Bidleman, T. F. Estimating the atmospheric deposition of organochlorine contaminants to the arctic. *Chemosphere*. **1991**, *22*, (1-2) 165-188.

Covaci, A., Voorspoels, S., Ramos, L., Neels, H., Blust, R. Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds. *Journal of Chromatography A*. **2007**, *1153*, (1-2) 145-171.

Daly, G. L., Wania, F. Simulating the Influence of Snow on the Fate of Organic Compounds. *Environmental Science and Technology*. **2004**, *38*, 4176-4186.

Daly, G. L., Wania, F. Organic Contaminants in Mountains. *Environmental Science and Technology*. **2005**, *38*, (2) 385-398.

Davidson, D.A., Wilkinson, A.C., Blais, J.M., Kimpe, L.E., McDonald, K.M., Schindler, D.W. Orographic cold-trapping of persistent organic pollutants by vegetation in mountains of western Canada. *Environmental Science and Technology*. **2003**, *37*, (2) 209-215.

Bibliografia

de Wit, C.A., Herzke, D., Vorkamp, K. Brominated flame retardants in the Arctic environment - trends and new candidates. *Science of Total Environment*. **2010**, *408*, (15) 2885-2918.

Domine, F., Taillandier, A.-S., Simpson, W. R. A parameterization of the specific surface area of seasonal snow for field use and for models of snowpack evolution. *Journal of Geophysical Research-Earth Surface*. **2007**, *112*, F2, F02031.

Dorling, S. R., Davies, T. D., Pierce, C. E. Cluster analysis: A technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry—Method and applications. *Atmospheric Environment*. Part A. General Topics **1992**, *26*, (14) 2575-2581.

Draxler, R. R., Rolph, G. D. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website. **2013** (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>).

Draxler, R. R., Hess, G. D. An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion, and deposition. *Australian Meteorological Magazine*. **1998**, *47*, 295-308.

EBFRIP, European Brominated Flame Retardant Industry Panel. The RoHS Directive and Deca-BDE. **2009**.

EPA DecaBDE Phase-out Initiative.

<http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/deccadbe.html>(accessed March **2013**).

Erickson, M. D., Swanson, S. E., Flora, J. D. J., Hinshaw, G. D. Polychlorinated Dibenzofurans and Other Thermal Combustion Products from Dielectric Fluids Containing Polychlorinated Biphenyls. *Environmental Science and Technology*. **1989**, *23*, 462-470.

Escudero, M., Stein, A. F., Draxler, R. R., Querol, X., Alastuey, A., Castillo, S., Avila, A. Source apportionment for African dust outbreaks over the Western Mediterranean using the HYSPLIT model. *Atmospheric Research*. **2011**, *99*, (3-4) 518-527.

Estellano, V., Pozo, K., Harner, T., Franken, M., Zaballa, M. Altitudinal and seasonal variations of Persistent Organic Pollutants in the Bolivian Andes Mountains. *Environmental Science and Technology*. **2008**, *42*, 2528-2534.

Fernandez, P., Grimalt, J. O., Vilanova, R. M. Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe. *Environmental Science and Technology*. **2002**, *36*, (6) 1162-1168.

Fernandez, P., Grimalt, J. O. On the global distribution of persistent organic pollutants. *Chimia*. **2003**, *57*, (9) 514-521.

Fernandez, P., Carrera, G., Grimalt, J. O., Ventura, M., Camarero, L., Catalan, J., Nickus, U., Thies, H., Psenner, R. Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas. *Environmental Science and Technology*. **2003**, *37*, (15) 3261-3267.

Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., Harner, T. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment*. **1997**, *31*, 2289-2296.

Gouin, T., Thomas, G. O., Chaemfa, C., Harner, T., Mackay, D., Jones, K. C. Concentrations of decabromodiphenyls ether in air from Southern Ontario: Implications for particle-bound transport. *Chemosphere*. **2006**, *64*, 256-261.

Grannas, A. M., Bogdal, C., Hageman, K. J., Halsall, C., Harner, T., Hung, H., Kallenborn, R., Klán, P., Klánová, J., MacDonald, R. W., Meyer, T., Wania, F. The role of the global cryosphere in the fate of organic contaminants. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **2013**, *13*, (6) 3271-3305.

Gregor, D. J., Peters, A. J., Teixeira, C., Jones, N., Spencer, C. The historical residue trend of PCBs in the Agassiz Ice Cap, Ellesmere Island, Canada. *Science of the Total Environment*. **1995**, *160-161*, 117-126.

Grimalt, J.O., Sunyer, J., Moreno, V., Amaral, O., Sala, M., Rossel, A., Anto, J., Albaigés, J. Risk excess of soft-tissue sarcoma and thyroid-cancer in a community exposed to airborne organochlorinated compound mixtures with a high hexachlorobenzene content. *International Journal of Cancer*. **1994**, *56*, (2) 200-203.

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. Selective trapping of organochlorine compounds in mountain lakes of temperate areas. *Environmental Science and Technology*. **2001**, *35*, (13) 2690-2697.

Grimalt, J.O., Borghini, F., Sanchez-Hernandez, J.C., Barra, R., Garcia, C.J.T., Focardi, S. Temperature dependence of the distribution of organochlorine compounds in the mosses of the Andean mountains. *Environmental Science and Technology*. **2004**, *38*, (20) 5386-5392.

Halsall, C.J. Investigating the occurrence of persistent organic pollutants (POPs) in the arctic: their atmospheric behaviour and interaction with the seasonal snow pack. *Environmental Pollution*. **2004**, *128*, (1-2) 163-175.

Hardy, M.L. A comparison of the properties of the major commercial PBDPO/PBDE product to those of major PBB and PCB products. *Chemosphere*. **2002**, *46*, 717-728.

Bibliografía

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. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2006**, *63*, (1) 3–16.

Hermanson, M. H., Isaksson, E., Forsström, S., Teixeira, C., Muir, D. C. G., Pohjola, V. A., van de Wal, R. S. V. Deposition History of Brominated Flame Retardant Compounds in an Ice Core from Holtedahlfonna, Svalbard, Norway. *Environmental Science and Technology*. **2010**, *44*, (19) 7405-7410.

Hernández-Ceballos, M. A., Adame, J. A., Bolívar, J. P., De la Morena, B. A. Vertical behaviour and meteorological properties of air masses in the southwest of the Iberian Peninsula (1997-2007). *Meteorology and Atmospheric Physics*. **2013**, *119*, (3-4) 163-175.

Hites, R. A., Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations. *Environmental Science and Technology*. **2004**, *38*, 945-956.

Hoh, E., Hites, R. A. Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of the East-Central United States. *Environmental Science and Technology*. **2005**, *39*, (20) 7794-7802.

Hua, I., Kang, N., Jafvert, C. T., Fabrega-Duque, J. R. Heterogeneous photochemical reactions of decabromodiphenyl ether. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **2003**, *22*, 798-804.

IPCC: Climate Change **2007**: Synthesis Report – Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, p. 104.

Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Tatsukawa, R. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environmental Science and Technology*. **1993**, *27*, (6) 1080-1098.

Jantunen, L. M., Helm, P. A., Kylin, H., Bidlemant, T. F. Hexachlorocyclohexanes (HCHs) in the Canadian archipelago. 2. Air-water gas exchange of alpha- and gamma-HCH. *Environmental Science and Technology*. **2008**, *42*, (2) 465-470.

Jensen, S., Johnels, A. G., Olsson, M., Otterlind, G. DDT and PCB in marine animals from Swedish waters. *Nature*. **1969**, *224*, (5216) 247-250.

Jones, K. C., de Voogt, P. Persistent Organic Pollutants (POPs): State of the Science. *Environmental Pollution*. **1999**, (100) 209-221.

Jorba, O., Perez, C., Rocadenbosch, F., Baldasano, J. M. Cluster analysis of 4-day back trajectories arriving in the Barcelona area, Spain, from 1997 to 2002. *Journal of Applied Meteorology*. **2004**, *43*, (6) 887-901.

Kallenborn, R. Persistent organic pollutants (POPs) as environmental risk factors in remote high-altitude ecosystems. *Ecotoxicology Environmental Safety*. **2006**, 63, 1, 100-107.

Kallenborn, R., Halsall, C., Dellong, M., Carlsson, P. The influence of climate change on the global distribution and fate processes of anthropogenic persistent organic pollutants. *Journal of Environmental Monitoring*. **2012**, 14 (11), 2854-2869.

Karaca, F., Anil, I., Alagha, O. Long-range potential source contributions of episodic aerosol events to PM10 profile of a megacity. *Atmospheric Environment*. **2009**, 43 (36), 5713-5722.

Koinig, K. A., Kamenik, C., Schmidt, R., Agusti-Panareda, A., Appleby, P., Lami, A., Prazakova, M., Rose, N., Schnell, O. A., Tessadri, R., Thompson, R., Psenner, R. Environmental changes in an alpine lake (Gossenkollesee, Austria) over the last two centuries the influence of air temperature on biological parameters. *Journal of Paleolimnology*. **2002**, 28, (1) 147-160.

La Guardia, M. J., Hale, R. C., Harvey, E. Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures. *Environmental Science and Technology*. **2006**, 40, (20) 6247-6254.

Lee M.L., Vassilaros D.L., White C.M., Novotny M. Retention indexes for programmed temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytical Chemistry*. **1979**, 51, 768-774.

Legler, J. New insights into the endocrine disrupting effects of brominated flame retardants. *Chemosphere*. **2008**, 73, 216.

Lei, Y. D., Wania, F. Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals? *Atmospheric Environment*. **2004**, 38, (22) 3557-3571.

Li, Y. F., Macdonald, R. W. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of the Total Environment*. **2005**, 342, (1-3) 87-106.

Li, Y. F., Vijgen, J. Global Lindane Usage. Annex IV. **2006**. <http://www.ihpa.info/index.php>.

Mabey, W. R., Smith, J. H., Podoll, R. T. Aquatic fate process data for organic priority pollutants. US Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards. EPA 440/4-81-014: Washington, D.C., **1982**.

Macdonald, R. W., Mackay, D., Li, Y.-F., Hickie, B. How Will Global Climate Change Affect Risks from Long-Range Transport of Persistent Organic Pollutants? *Human and Ecological Risk Assessment*. **2003**, 9, (3) 643-660.

Bibliografia

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C. Physical-chemical properties and environmental fate handbook. CRCnetBase, **2000**.

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., Lee S. C. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. CRCPress, New York. **2006**.

Mackay, D., Webster, E. Environmental persistence of chemicals. *Environmental Science and Pollution Research*. **2006**, *13*, (1) 43-49.

Mandalakis, M., Berresheim, H., Stephanou, E. G. Direct evidence for destruction of polychlorobiphenyls by OH radicals in the subtropical troposphere. *Environmental Science and Technology*. **2003**, *37*, 542-547.

Meyer, T., Wania, F. Organic contaminant amplification during snowmelt. *Water research*. **2008**, *42*, 1847-1865.

MODIS, NASA (<http://modis.gsfc.nasa.gov/>)

Moser, V. C., Gee, J. R. Overview and evaluation of neurobehavioral effects of flame retardants in laboratory animals. *Neurotoxicology Teratology*. **2007**, *29*, 412.

Muir, D. C. G., Omelchenko, A., Grift, N. P., Savoie, D. A., Lockhart, W. L., Wilkinson, P. Brunskill, G. L. Spatial trends and historical deposition of polychlorinated biphenyls in Canadian midlatitude and Arctic lake sediments. *Environmental Science and Technology*. **1996**, *30*, 3609-3617.

Niedzwiedz, T. Climate of the Tatra Mountains. *Mountain Research and Development*. **1992**, *12*, (2) 131-146.

Nose, K., Hashimoto, S., Takahashi, S., Noma, Y., Sakai, S.-I. Degradation pathways of decabromodiphenyl ether during hydrothermal treatment. *Chemosphere*. **2007**, *68*, 120-125.

Pacyna, J. M., Breivik, K. Munch, J., Fudala, J. European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970-1995. *Atmospheric Environment*. **2003**, *37*, S119-S131.

Pepich, B. V., Prakash, B., Domino, M. M., Dattilio, T. A., Munch, D. J., Price, E. K. Development of U.S. EPA method 527 for the analysis of selected pesticides and flame retardants in the UCMR survey. *Environmental Science and Technology*. **2005**, *39*, (13) 4996-5004.

- Polo, M., Gómez-Noya, G., Quintana, J. B., Llompart, M., García-Jares, C., Cela, R. Development of a Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry Method for Polybrominated Diphenyl Ethers and Polybrominated Biphenyls in Water Samples. *Analytical Chemistry*. **2004**, *76*, (4) 1054-1062.
- Raff, J. D., Hites, R. A. Deposition versus Photochemical Removal of PBDEs from Lake Superior Air. *Environmental Science and Technology*. **2007**, *41*, 6725-6731.
- Rahman, F., Langford, K. H., Scrimshaw, M. D., Lester, J. N. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *The Science of the Total Environment*. **2001**, *275*, 1-17.
- Rayne, S., Wan, P., Ikonou, M. Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether (BDE153). *Environment International*. **2006**, *32*, 5, 575-585.
- Risebrough, R. W., Walker II, W., Schmidt, T. T., De Lappe, B. W., Connors, C. W. Transfer of chlorinated biphenyls to Antarctica. *Nature*. **1976**, *264*, 5588, 738-739.
- Rolph, G. D. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY). **2013**.
- Rose, N. L. Lochnagar, The Natural History of a Mountain Lake. Ed. Springer, The Netherlands. **2007**, Vol. 12, 4-21.
- Rose, N. L., Munthe, J., McCartney, A. Winter peaks of methylmercury in deposition to a remote Scottish mountain lake. *Chemosphere*. **2013**, *90*, (2) 805-811.
- Safe, S.H.. Polychlorinated biphenyls (PCBs): environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. *Critical Reviews in Toxicology*. **1994**, *24*, 87-149.
- Shen, L., Wania, F. Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for Organochlorine Pesticides. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **2005**, *50*, (3) 742-768.
- Simonich, S. L., Hites, R. A. Global Distribution of Persistent Organochlorine Compounds. *Science*. **1995**, *269*, 1851-1854.
- Sjödin, A., Jakobsson, E., Kierkegaard, A., Marsh, G., Sellstrom, U. Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE. *Journal of Chromatography A*. **1998**, *822*, (1) 83-89.
- Söderström, G., Sellström, U., De Wit, C. A., Tysklind, M. Photolytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209). *Environmental Science and Technology*. **2004**, *38*, (1) 127-132.

Bibliografia

Stocker, J., Scheringer, M., Wegmann, F., Hungerbühler, K. Modeling the effect of snow and ice on the global environmental fate and long-range transport potential of semivolatile organic compounds. *Environmental Science and Technology*. **2007**, *41*, 6192-6198.

Strandberg, B., Dodder, N. G., Basu, I., Hites, R. A. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air. *Environmental Science and Technology*. **2001**, *35*, 1078-1083.

Stunder, B. J. B. An assessment of the quality of forecast trajectories. *Journal of Applied Meteorology*. **1996**, *35*, (8) 1319-1331.

Tanabe, S., Hidake, H., Tatsukawa, R. PCBs and chlorinated-hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere. *Chemosphere*. **1983**, *12*, 277-288.

Tittlemier, S.A., Halldorson, T., Stern, G.A., Tomy, G.T. Vapor pressures, aqueous solubilities, and Henry's law constants of some brominated flame retardants. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **2002**, *21*, 1804-1810.

Torseth, K., Aas, W., Breivik, K., Fjaeraa, A. M., Fiebig, M., Hjellbrekke, A. G., Myhre, C. L., Solberg, S., Yttri, K. E. Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972-2009. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **2012**, *2012*, 5447-5481.

UNECE, United Nations Economic Commission for Europe, **2011**.

UNEP, **1995**. Consideration of global measures on persistent organic pollutants (POPs). UNEP/ICL/Inf 3 N° 95-5040 (online).

UNEP/POPs/POPRC.5/10/Add2- Persistent Organic Pollutants Review Committee Fifth meeting- Geneva, **2009**.

van der Gon, H. D., van het Bolscher, M., Visschedijk, A., Zandveld, P. Emissions of persistent organic pollutants and eight candidate POPs from UNECE-Europe in 2000, 2010 and 2020 and the emission reduction resulting from the implementation of the UNECE POP protocol. *Atmospheric Environment*. **2007**, *41*, (40) 9245-9261.

van Drooge, B. L., Fernandez, P., Grimalt, J. O., Stuchlik, E., Torres Garcia, C. J., Cuevas, E. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in remote European and Atlantic sites located above the boundary mixing layer. *Environmental Science and Pollution Research*. **2010**, *17*, (6) 1207-1216.

Varga, G., Kovács, J., Jvári, G. Analysis of Saharan dust intrusions into the Carpathian Basin (Central Europe) over the period of 1979-2011. *Global and Planetary Change*. **2013**, *100*, 333-342.

Ventura, M. The main features of seasonal variability in the external forcing and dynamics of a deep mountain lake (Redó Pyrenees). *Journal of Limnology*. **2000**, *59* (suppl. 1), 97-108.

Vestreng, V., Rigler, E., Adams, M., Kindbom, K., Pacyna, J. M., Gon, H. D. v. d., Reis, S., Travníková, O. *Inventory Review 2006, Emission Data reported to the LRTAP Convention and NEC Directive. Stage 1, 2, and 3 review and Evaluation of Inventories of HM and POPs*. Available from <http://www.emep.int>, **2006**.

Villa, S., Finizio, A., Diaz Diaz, R., Vighi, M. Distribution of organochlorine pesticides in pine needles of an oceanic island: The case of Tenerife (Canary Islands, Spain). *Water, Air, and Soil Pollution*. **2003**, *146*, (1-4) 335-349.

Vives, I., Grimalt, J.O., Lacorte, S., Guillamón, M., Barceló, D. Polybromodiphenyl ether flame retardants in fish from lakes in European high mountains and Greenland. *Environmental Science and Technology*. **2004**, *38*, 2338-2344.

Wang, Y., Li, P.-H., Li, H.-I., Liu, X.-H., Wang, W.-X. PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan China. Identification of sources and meteorological influences. *Atmospheric Research*. **2010**, *95*, (1) 1-7.

Wania, F., Mackay, D. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar-regions. *Ambio*. **1993**, *22*, 10-18.

Wania, F., Mackay, D. Tracking the distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science and Technology*. **1996**, *30*, 390-396.

Wania, F., Dugani, C. B. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **2003**, *22*, (6) 1252-1261.

Weber, J., Halsall, C. J., Muir, D., Teixeira, C., Small, J., Solomon, K., Hermanson, M., Hung, H., Bidleman, T. Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Science of Total Environment*. **2010**, *408*, (15) 2966-2984.

Wild, S. R., Jones, K. C. Polynuclear aromatic-hydrocarbons in the United Kingdom environment - A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*. **1995**, *88*, (1) 91-108.

Bibliografia

Xia, K., Luo, M. B., Lusk, C., Armbrust, K., Skinner, L., Sloan, R. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Biota Representing Different Trophic Levels of the Hudson River, New York: From 1999 to 2005. *Environmental Science and Technology*. **2008**, 42, (12) 4331-4337.

Xiao, H.; Li, N.; Wania, F., Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for alpha-, beta-, and gamma-Hexachlorocyclohexane. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2004**. 49 (2), 173-185.

Yu, L. P., Zhan, P. Molecular mechanisms underlying proliferation and apoptosis in breast cancer MCF-7 cells induced by pentabrominated diphenyl ethers. *Toxicology Environmental Chemistry*. **2009**, 91, 665-670.

Zhang, Y., Tao, S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*. **2009**, 43, (4) 812-819.