

Avaluació de l'exposició i del risc de plaguicides a l'atmosfera en dues poblacions del País Valencià

Clara Coscollà Raga^{1,3} & Vicent Yusà Pelechà^{1,2,3}

1 Fundació per a la Promoció de la Salut i Recerca Biomèdica de la Comunitat Valenciana, FISABIO-Salut Pública, 21, Avinguda Catalunya, 46020, València, Espanya

2 Departament de Química Analítica, Universitat de València, Edifici Jeroni Muñoz, Dr. Moliner 50, 46100, Burjassot, Espanya

3 Laboratori de Salut Pública de València, 21, Avinguda Catalunya, 46020, València, Espanya

L'avaluació del risc per a la població general front a la inhalació de plaguicides d'ús actual en l'agricultura ha sigut estudiada en una zona rural (Sant Jordi del Maestrat) i una remota (Morella) del País Valencià. L'avaluació del risc s'ha realitzat utilitzant una metodologia desenvolupada prèviament i que parteix de la mesura dels nivells de plaguicides en la fase particulada de l'atmosfera (PM10) per estimar les concentracions totals a l'aire. Un total de 88 mostres recollides des de gener fins a desembre de 2010 s'analitzaren per cromatografia de gasos i líquids acoblada a detectors d'espectrometria de masses. Es detectaren 10 plaguicides dels 34 analitzats, amb concentracions mitjanes des de 6.36 fins a 337.65 $\mu\text{g m}^{-3}$ en ambdues estacions. L'avaluació del risc es va calcular per a les poblacions al voltant de les dues estacions de mostra. Per a adults, xiquets i lactants el risc d'inhalació crònica estimada, expressada com Quocient de Perill (Hazard Quotient, HQ) ha sigut <1 per a tots els plaguicides.

Paraules clau: plaguicides, avaluació de l'exposició, avaluació del risc, aire ambient

Exposure and risk assessment to airborne pesticides in two sampling sites of Valencia Region

Risk assessment of inhaled currently used pesticides in the general population has been studied in a rural and a remote sampling sites of Valencia Region. The risk assessment was conducted using a methodology developed previously and based on the measurement of the levels of pesticides in the particulate phase of the atmosphere (PM10) to estimate the total concentrations in the air. A total of 88 samples collected from January to December 2010 were analyzed by gas and liquid chromatography coupled to mass spectrometry. 10 out of the 34 pesticides analyzed were detected, with mean concentrations from 6.36 to 337.65 $\mu\text{g m}^{-3}$ in both stations. The risk assessment was calculated for the populations around the two sampling sites. For adults, children and infants the risk of chronic inhalation, expressed as Hazard Quotient (Hazard Quotient, HQ) was <1 for all pesticides.

Keywords: pesticides, exposure assessment, risk assessment, ambient air.

Introducció

Els plaguicides són unes substàncies àmpliament utilitzades actualment en pràctiques agrícoles arreu del món, i especialment a Europa (EU, 2014). El consum d'aquests compostos a la Unió Europea va ser aproximadament de 208.000 tones durant l'any 2010 (ECPA, 2010), incloent insecticides, fungicides i herbicides. Els possibles efectes adversos de l'exposició d'aquests contaminants

per a la població general i, més concretament, per a xiquets i lactants, resulta d'interès per a la salut pública (Marks et al., 2010; London et al., 2012). A més de la ingestió pels aliments i l'aigua de beguda, la inhalació de plaguicides de l'aire ambient podria ser una via rellevant d'exposició a aquestes substàncies nocives.

Durant la utilització dels plaguicides en pràctiques agrícoles, una fracció de la dosi aplicada (20-30%)

es transmet directament a l'atmosfera (Van den Berg et al., 1999). A més, després de diversos dies o setmanes des de l'aplicació, es poden produir emissions post-aplicació per volatilitzacions des del sòl i les plantes, i també per l'erosió de partícules que contenen plaguicides i són arrossegades pel vent (Scheyer et al., 2007).

Els plaguicides presents a l'atmosfera es distribueixen entre dues fases: la fase gasosa (G) i la particulada (P) de l'aire. La distribució entre ambdues fases depèn de les propietats físico-químiques del compost considerat i, també, tenen influència els factors ambientals. Diferents models han sigut proposats per descriure la partició G/P (Sofouglu et al., 2004).

Per tal de dur a terme l'avaluació del risc de l'exposició per inhalació dels plaguicides d'ús actual en l'agricultura, és necessari saber la concentració total a l'aire ambient (fase particulada i gasosa). Per a tal fi, serà necessari prendre mostres tant de la fase gasosa com particulada. Actualment no hi ha una normalització en relació als mètodes de captació, especialment per a la fase gasosa (Coscollà et al., 2011; Sauret et al., 2008; Scheyer et al., 2007). Tanmateix, els mètodes per a captar plaguicides en la fase particulada de l'aire són més homogenis i normalment utilitzen filtres de fibra de quars o vidre (Yusà et al., 2009). Per aquestes raons, s'han desenvolupat models per estimar el total de la concentració a l'aire partint dels nivells a la fase particulada i considerant la partició teòrica gas-partícula de cada plaguicida tenint en compte el coeficient de partició octanol-aire (K_{oa}) (Yusà, 2014).

Els plaguicides aplicats als cultius no haurien de tindre efectes perjudicials per als humans. La Agència Europea de Seguretat Alimentària ha publicat guies sobre exposició a plaguicides i avaluació del risc per als treballadors, residents o persones que estan a prop dels llocs d'aplicació (EFSA, 2014). Però són escasses les metodologies publicades i el coneixement del risc que suposa la inhalació de plaguicides presents a l'aire ambient per a la població general.

En aquest estudi s'ha aplicat la metodologia prèviament desenvolupada (Yusà et al. 2014), per estimar el risc d'inhalació de plaguicides en

la població d'adults, xiquets i lactants d'una zona rural (Sant Jordi del Maestrat) i altra remota (Morella), del País Valencià.

Materials i mètodes

Estacions i procediment de mostreig

En aquest treball s'han seleccionat dues estacions del País Valencià. L'estació remota de Morella (0° 05'33"O, 40° 38'14"N) està situada al nord oest de la província de Castelló. Al seu voltant hi ha boscos i està relativament allunyada d'activitat agrícola intensiva amb ús de plaguicides. L'estació de Sant Jordi (0° 22'22"E, 40°33'17"N) està situada en una zona rural i més a prop de la mar. Aquest poble té al voltant cultius com ametlers, oliveres, garrofers i vinya. Cada vegada més s'estan introduint en la zona cultius de tarongers.

La fase particulada de l'aire (PM10) es va mostrejar mitjançant captadors d'alt volum Digital (Madrid, Espanya) i els filtres de fibra de quars de 150 mm de diàmetre foren proveïts per Munktell AB (Falun, Suècia). El mostreig es va dur a terme d'acord amb la normes EN12341:1998 (EN, 1998) i EN 14907:2006 (EN, 2006), amb un flux de 30 m³h⁻¹ durant 24h, i amb un total aproximat d'aire de 720 m³.

En total 88 mostres foren recollides des de gener fins a desembre en 2010. Abans de l'exposició, els filtres foren condicionats durant 24h a 300°C per eliminar interferències orgàniques. Per determinar el pes de la fracció acumulada durant les 24h de mostreig en el filtre, es va utilitzar una microbalança Mettler Toledo MX5 (Bedford, USA). Els filtres foren, prèviament a l'exposició, condicionats a una temperatura de 20° ± 1°C i una humitat relativa de 50 ± 5°C durant almenys 48 h, i després pesats. Posteriorment a l'exposició es tornaren a condicionar a la mateixa temperatura i humitat i es pesaren per calcular la diferència de pes, seguint els estàndards europeus de mostreig (EN, 1998).

Procediment d'anàlisi

L'anàlisi de les mostres es va realitzar utilitzant dues metodologies prèviament desenvolupades i publicades per Coscollà et al. (2009, 2011).

Seguint aquestes metodologies els plaguicides foren extrets utilitzant una extracció assistida per microones (MAE) amb acetat d'etil. Una fracció va ser analitzada amb l'equip LC-MS/MS (Liquid Chromatograph coupled to Mass Spectrometry in tandem), que és un cromatògraf líquid (HPLC) i un espectròmetre de masses TSQ Quantum Ultra (San José, USA). L'altra fracció inclou una purificació amb GPC (gel-permeation chromatography) de l'extracte i determinació analítica per GC-MS/MS. El GC-MS/MS (Gas Chromatograph coupled to Mass Spectrometry in tandem) consisteix en un cromatògraf de gasos Trace GC Ultra, un Triplus autosampler i un espectròmetre de masses Thermo-Finngan (TSQ Quantum GC, San José, USA).

Model de partició gas-partícula

Els plaguicides en l'aire poden estar distribuïts entre la fase gasosa i la particulada (G/P), depenent de les propietats físico-químiques de la substància com és la pressió de vapor, els coeficients de partició, la constant de Henry i la solubilitat en aigua. La pressió de vapor és un factor clau en la distribució G/P. D'acord amb Harner i Bidleman (1998) les substàncies amb una pressió de vapor $>10^{-2}$ Pa predominen en la fase gasosa mentre que les que tenen una pressió de vapor $<10^{-5}$ Pa es distribueixen quasi exclusivament en la fase particulada. La majoria dels plaguicides tenen una pressió de vapor entre aquests valors i per tant una distribució entre ambdues fases. A més de les propietats físico-químiques, la distribució G/P està també influenciada per factors ambientals, especialment la temperatura, humitat i la naturalesa i concentració de les partícules en suspensió (Sauret et al., 2008).

Diversos models han estudiat la distribució de compostos semivolàtils orgànics (com els plaguicides) en l'aire. En el model proposat per Pankow (1987 i 1994) aquesta partició està bàsicament influenciada per la pressió de vapor dels compostos. Més recentment, el coeficient de partició octanol-aire (Koa) ha sigut proposat com a un millor descriptor de l'absorció dels compostos orgànics semivolàtils als aerosols. D'acord amb el model Koa proposat per Harner i Bidleman (1998), el qual va ser implementat per Sofouglu et

al. (2004), la distribució dels compostos orgànics semivolàtils segueix aquesta distribució en la fase particulada:

$$\emptyset = (K_p \text{CTSP}) / (1 + K_p \text{CTSP})$$

on \emptyset és el percentatge particulat (fracció del compost en la fase particulada), CTSP és la concentració de partícules totals en l'aire ($\mu\text{g m}^{-3}$), i K_p és el coeficient de partició gas/partícula.

El K_p es pot calcular amb aquesta equació:

$$\log K_p = \log K_{oa} + \log f_{OM} - 11.91$$

on $\log K_{oa}$ és el coeficient de partició octanol-aire, i $\log f_{OM}$ és la fracció de la matèria orgànica.

Exposició crònica i avaluació del risc

Una important via d'exposició a plaguicides és la seua inhalació a través de l'aire. L'exposició crònica per inhalació (> 1 any) ha sigut avaluada en la població per a adults, xiquets i lactants. Per tal d'estimar l'exposició per inhalació dels plaguicides atmosfèrics s'ha utilitzat la següent equació (USEPA, 1997; WHO, 1999):

$$\text{DIE (mg/kg/day)} = \Sigma(C \times \text{IRinh} \times \text{ED})/\text{BW}$$

on DIE és l'exposició inhalada diària estimada (Daily Inhalation Exposure), C és la concentració total per a cada plaguicida en l'aire (fase particulada + gasosa) (mg m^{-3}), IRinh és la inhalació per hora ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$), ED és la duració de l'exposició a l'aire (h) i BW és el pes corporal de la persona (kg). L'avaluació del risc s'ha fet sobre tres grups de població: lactants (6 mesos-1.5 anys), xiquets (1-6 anys) i adults (>12 anys). Dos escenaris conservatius es consideren per a l'exposició crònica:

- 1.- Utilitzant la concentració total mitjana dels plaguicides detectats durant el període de mostreig (DIE mitjana) i
- 2.- Utilitzant la concentració màxima per a cada plaguicida durant el mostreig (DIE màxim).

En ambdós escenaris un ED conservador de 24 h fou considerat.

IRinh aplicat ha sigut $20 \text{ m}^3 \text{dia}^{-1}$ per adults, $10 \text{ m}^3 \text{dia}^{-1}$ per a xiquets i $8 \text{ m}^3 \text{dia}^{-1}$ per a lactants. BW ha sigut 70 kg per adults, 15 kg per a xiquets i 10 kg per a lactants (USEPA, 1989; USEPA, 1991; USEPA, 2004).

L'avaluació del risc ha sigut estimada utilitzant els Hazard Quotients (HQ) com a descriptor del risc, el qual va ser calculat com:

$$HQ = \text{DIEi}/\text{HBRVi}$$

on HBRVi són els valors de referència basats en salut (Health Based Reference Values). En aquest estudi hem utilitzat el AOEL que és el nivell acceptable d'exposició de l'operador expressat en mg/kg pes corporal/dia (Acceptable Operator Exposure Level) de la base de dades de la Unió Europea (EU Pesticides database) i de la USEPA que és l'Agència de Protecció Ambiental Estats Units (United States Environmental Protection Agency).

El nivell HQ s'estableix en 1.0, aleshores un HQ > 1 indica que pot estar present un risc potencial.

Per fer l'avaluació del risc, l'exposició inhalada diària s'ha comparat amb els valors de referència basats en salut (Yusà et al. 2014). La Figura 1

mostra les diferents etapes que s'han seguit en aquest treball: en primer lloc la captació de les mostres, en segon lloc les metodologies d'anàlisi emprades (LC-MS/MS i GC-MS/MS), en tercer lloc el càlcul de la concentració total i finalment l'avaluació de l'exposició i el risc.

Resultats i discussió

Nivells dels plaguicides detectats

En general, es detectaren 10 plaguicides d'ús actual en agricultura dels 34 buscats en les 88 mostres analitzades. D'aquests, 6 (carbendazima, clorpirifos, diazinon, ometoat, tebuconazol i terbutilazina) foren detectats en l'estació remota de Morella. A més d'aquests 6 compostos, en l'estació rural de Sant Jordi del Maestrat s'observà la presència de 4 plaguicides més (bifentrina, dimetoat, malation i metalaxil).

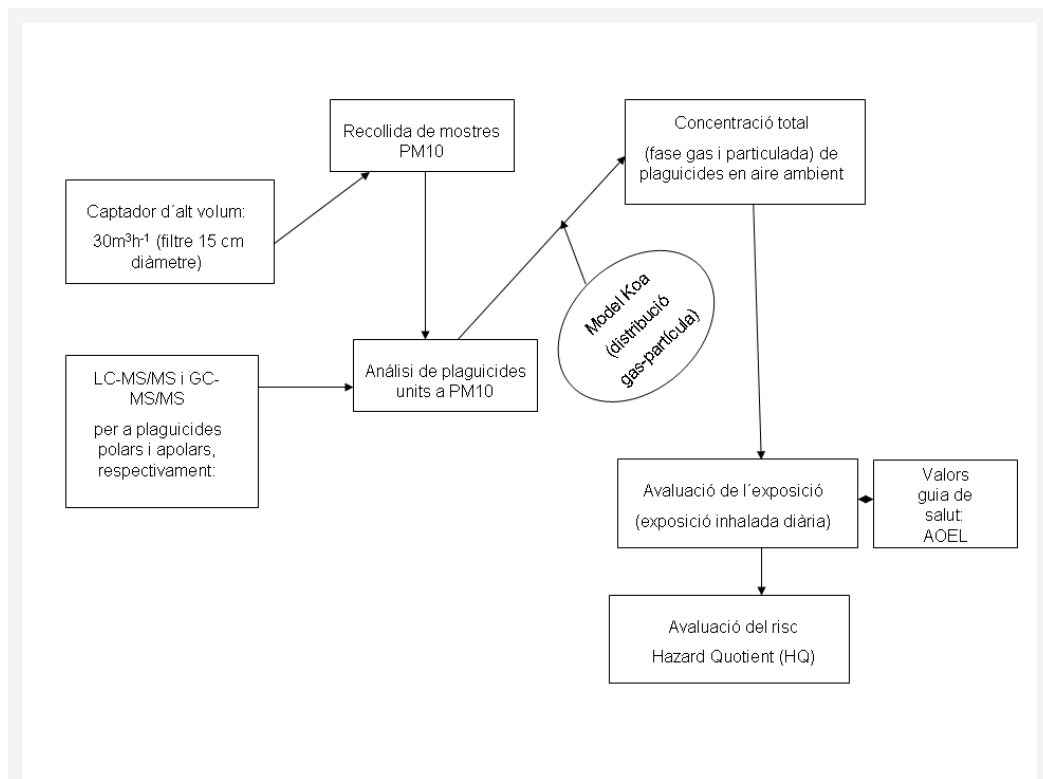


FIGURA 1. Diagrama del procediment d'avaluació del risc dels plaguicides

FIGURE 1. Risk assessment of atmospheric pesticides diagram approach.

La Taula 1 mostra la freqüència de detecció i les concentracions experimentals de la fase particulada (PM10) de les mostres analitzades. La freqüència de detecció és més alta en tots els casos en l'estació rural de Sant Jordi del Maestrat que en la remota de Morella. La freqüència de detecció més elevada en Morella es del 51 i 58% per a l'ometoat i la terbutilazina, respectivament. Tanmateix, a Sant Jordi del Maestrat la freqüència de detecció per a aquestes dues substàncies és més alta, 93 i 98%, respectivament.

Les concentracions mitjanes i màximes també foren superiors en l'estació rural respecte a la remota. En Sant Jordi del Maestrat, la concentració mitjana oscil·là de 6.36 a 337.65 pg m^{-3} , amb concentracions màximes entre 16.33 i 2726.04 pg m^{-3} . En Morella, la concentració mitjana oscil·là de 7.69 a 17.47 pg m^{-3} , amb concentracions màximes entre 9.76 i 52.76 pg m^{-3} .

Tots els plaguicides detectats en l'estació rural de Sant Jordi del Maestrat són utilitzats actualment per al control de les plagues dels cultius de vinya, ametlers, oliveres, garrofers, presseguers, tarongers i altres fruiters de la zona. La presència d'alguns d'aquests plaguicides en concentracions i freqüències inferiors en Morella pot ser degut a un transport per l'aire de les zones rurals, doncs

en Morella no hi ha cultius agrícoles propers. Depenent de la direcció i velocitat del vent, a més de les propietats físico-químiques dels plaguicides, aquests poden traslladar-se per transport local, de zones amb activitat agrícola a remotes.

Exposició i avaluació del risc

Per tal d'estimar l'exposició als plaguicides atmosfèrics, la concentració total (fase gasosa i particulada) de cada plaguicide detectat fou calculada utilitzant l'equació del model Koa. La Taula 1 mostra la concentració mitjana i màxima total per a cada plaguicide d'acord amb el model Koa de distribució gas-partícula. A més, la Taula 2 presenta el DIE mitjà i màxim per a cada plaguicide per als adults, xiquets i lactants. El DIE mitjà i màxim es calcula utilitzant la concentració mitjana i màxima detectada en l'aire, respectivament. L'avaluació del risc, calculada com a HQ a partir del AOEL, també està calculat i presentat a la Taula 2 per als tres grups de població en les dues estacions de mostreig.

Considerant les concentracions màximes obtingudes a Morella, la terbutilazina va assolir l'exposició per inhalació màxima estimada (DIE) més alta per als tres grups de població, presentant $1.46 \times 10^{-7} \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ en adults, $3.46 \times 10^{-7} \text{ mg}$

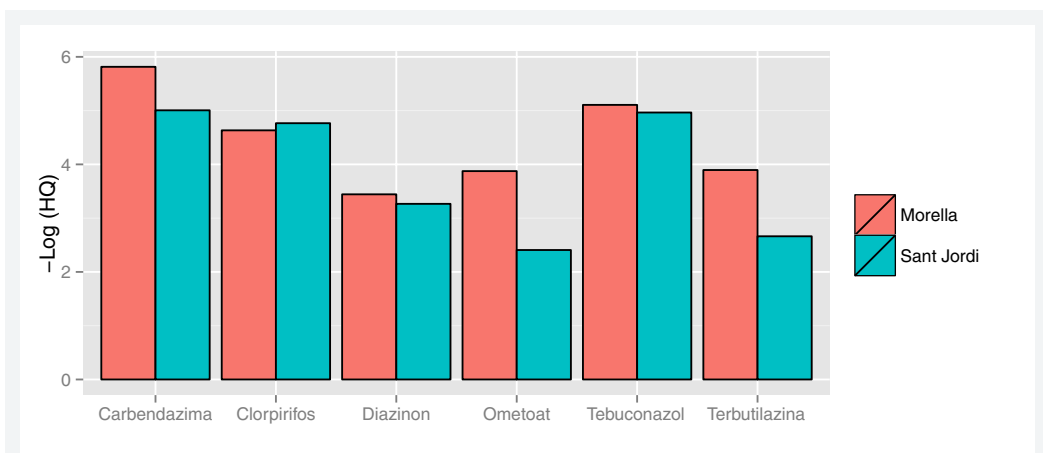


FIGURA 2. Quocient de Perill (expressat com a $-\log \text{HQ}$) per als lactants, dels plaguicides detectats en les estacions de Morella i Sant Jordi del Maestrat.

FIGURE 2. Hazard Quotient (expressed as $-\log \text{HQ}$) for infants, of the detected pesticides in Morella and Sant Jordi del Maestrat stations.

kg⁻¹ dia⁻¹ en xiquets i 4.07 x 10⁻⁰⁷ mg kg⁻¹ dia⁻¹ per als lactants. L'exposició més baixa per als plaguicides detectats, va ser en tots el grups d'edat per al tebuconazol, observant 2.81 x 10⁻⁰⁹ mg kg⁻¹ dia⁻¹ en adults, 6.63 x 10⁻⁰⁹ mg kg⁻¹ dia⁻¹ per a xiquets i 7.82 x 10⁻⁰⁹ mg kg⁻¹ dia⁻¹ per als lactants. En general, la població rural de Sant Jordi del Maestrat ha obtingut exposicions més altes, però l'exposició més alta (terbutilazina) i més baixa (tebuconazol) coincideix amb Morella. Respecte a la terbutilazina les exposicions són 2.50 x 10⁻⁰⁶, 5.90 x 10⁻⁰⁶ i 6.95 x 10⁻⁰⁶, mg kg⁻¹ dia⁻¹, en adults, xiquets i lactants, respectivament. Pel que fa al tebuconazole són 6.29 x 10⁻⁰⁹, 1.49 x 10⁻⁰⁸ i 1.08 x 10⁻⁰⁸ en adults, xiquets i lactants, respectivament.

El diazinon i la carbendazima foren els plaguicides amb un major i menor Quocient de Perill o Hazard Quotient (HQ), respectivament, en l'estació remota de Morella. Els HQs del diazinon en adults (1.30 x 10⁻⁰⁴), xiquets (3.06 x 10⁻⁰⁴) i lactants (3.60 x 10⁻⁰⁴) no representen un risc per a la població doncs valors de HQs inferiors a 1 són considerats protectors de la salut (Cangialosi et al 2008). Inferiors HQs s'han obtingut per a la carbendazima presentant 5.51 x 10⁻⁰⁷ per a adults, 1.30 x 10⁻⁰⁶ per a xiquets i 1.53 x 10⁻⁰⁶ per a lactants a Morella.

Tanmateix, els HQs més alts a l'estació rural de Sant Jordi del Maestrat ha sigut en els tres grups de població: adults (1.41 x 10⁻⁰³), xiquets (3.32 x 10⁻⁰³) i lactants (3.91 x 10⁻⁰³) per a l'ometoat i en cap cas s'ha superat el valor de 1. Els HQs més baixos en aquesta estació oscil·laren des de 2.72 x 10⁻⁰⁸ fins a 7.58 x 10⁻⁰⁸ per a la bifentrina entre els tres grups de població.

La Figura 2 presenta el -Log del Hazard Quotient (HQ) per als 6 plaguicides detectats en ambdues estacions. A excepció del chorpifos, els altres 5 plaguicides detectats (carbendazima, diazinon, ometoat, tebuconazol i terbutilazina) presenten uns HQs més elevats a Sant Jordi del Maestrat que a Morella. L'explicació és perquè al ser Sant Jordi del Maestrat una estació rural les concentracions de plaguicides detectades allí són més elevades i per tant la exposició és major. De qual·sevol·l manera, en cap cas se supera el valor 1, per

la qual cosa es podria dir que no hi ha risc per a la població.

Conclusions

L'exposició i la conseqüent avaluació del risc dels plaguicides presents a l'atmosfera han estat escassament estudiades arreu del món. Els resultats del present treball assenyalen que en les dues poblacions estudiades, l'exposició per als diferents grups de població és molt inferior al nivell de seguretat establert internacionalment i, per tant, no existeix un risc rellevant.

Serà necessària una harmonització de les metodologies de captació i anàlisi per tal d'estandarditzar i normalitzar la legislació sobre plaguicides en l'aire arreu del món. Aquests resultats, pretenen aportar més dades per a desenvolupar en un futur una Xarxa de Vigilància i Control dels plaguicides a l'aire ambient a tot el País Valencià.

Bibliografia

- Cangialosi, F., Intini, G., Liberti, L., Notarnicola, M. & Stellacci, P. 2008. Health risk assessment of air emissions from a municipal solid waste incineration plant -A case study. *Waste Management*, 28: 885-895.
- Coscollà, C., Yusà, V., Beser, M.I. & Pastor, A. 2009. Multi-residue analysis of 30 currently used pesticides in fine airborne particulate matter (PM 2.5) by microwave-assisted extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216: 8817-8827.
- Coscollà, C., Castillo, M., Pastor, A. & Yusà, V. 2011. Determination of 40 currently used pesticides in airborne particulate matter (PM 10) by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 693: 72-81.
- ECPA (European Crop Protection Association). 2010. Industry Statistics 2001-2010. <http://www.ecpa.eu/page/industry-statistics>.
- EFSA (European Food Safety Authority). 2014. Scientific opinion on preparation of a guidance document on pesticide exposure assessment for workers, operators, bystanders and residents. *EFSA Journal*, 8 (2): 1501, 2010.
- EN (European Standard). 1998. Air Quality. Determination of the PM10 Fraction of Suspended Particulate Matter. Reference Method and Field Test Procedure to Demonstrate Reference Equivalence of Measurement Methods (EN 12341). European Committee for Standardization, Bruxelles.
- EN (European Standard). 2006. Ambient Air Quality. Standard Gravimetric Measurement Method for the

Determination of the PM_{2.5} Mass Fraction of Suspended Particulate Matter (EN 14907). European Committee for Standardization, Bruxelles.

EU (European Union). 2014. EU Pesticides Database. Retrieved Jun 2, 2014, from: http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event%4homepage.

Harner, T. & Bidleman, T.F. 1998. Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science & Technology*, 32: 1494-1502.

London, L., Beseler, C., Bouchard, M.F., Bellinger, D.C., Colosio, C., Grandjean, P., Harari, R., Kootbodien, T., Kromhout, H., Little, F., Meijster, T., Moretto, A., Rohlman, D.S. & Stallones, L. 2012. Neurobehavioral and neurodevelopmental effects of pesticide exposures. *Neurotoxicology*, 33 (4): 887-896.

Marks, A.R., Harley, K., Bradman, A., Kogut, K., Barr, D.B., Johnson, C., Calderon, N. & Eskenazi, B. 2010. Organophosphate pesticide exposure and attention in young Mexican-American children: the CHAMACOS study. *Environmental Health Perspectives*, 118 (12): 1768-1774.

Pankow, J.F. 1987. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 22: 2275-2283.

Pankow, J.F. 1994. An absorption model of gas/particle partitioning in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 28: 185-188.

Sauret, N., Wortham, H., Putaud, J. & Mirabel, P. 2008. Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air. *Atmospheric Environment*, 42: 544-553.

Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P. & Millet, M. 2007. Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. *Atmospheric Environment*, 41 (17): 3604-3618.

Sofuoglu, A., Cetin, E., Bozacioglu, S.S., Sener, G.D. & Odabasi, M. 2004. Short-term variation in ambient concentrations and gas/particle partitioning of organochlorine pesticides in Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment*, 38: 4483-4493.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) (Part A). EPA/540/1-89/002.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1991. RAGS Volume I: Human Health Evaluation Manual. Supplemental Guidance "Standard Default Exposure Factors". OSWER No. 9285.6-03.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. Exposure Factors Handbook. U.S. Environmental Protection Agency. EPA/600/P-95/002/Fa.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 2004. Region 9 Preliminary Remediation Goals. Memorandum from Standford Smucker, Ph.D., Regional Toxicologist. <http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/index.html>.

Van den Berg, F., Kubiak, R., Benjey, W.G., Majewski, M.S., Yates, S.R., Reeves, G.L., Smelt, J.H. & Van Der Linden, A.M.A. 1999. Emission of pesticides into the air. *Water Air Soil Pollution*, 115: 195-218.

WHO (World Health Organization). 1999. Principle for the assessment of risks to human health from exposure to chemicals. *Environmental Health Criteria*, 210: 130 pages.

Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A. & de la Guardia, M. 2009. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *Journal of Chromatography A*, 1216 (15): 2972-2983.

Yusà, V., Coscollà, C. & Millet, M. 2014. New screening approach for risk assessment of pesticides in ambient air. *Atmospheric Environment*, 96: 322-330.

Rebut el 12 d'agost de 2015

Acceptat el 7 de setembre de 2015

Plaguicides	Log Koa ^e	Dades Experimentals			Dades estimades segons model Koa		
		Freqüència de detecció ^{a,c} (%)	Interval ^c (pg m ⁻³)	Concentracions mitjanes (P) ^{b,c} (pg m ⁻³)	Fase particulada (%)	Concentració Total (P+G) mitjana ^d (pg m ⁻³)	Concentració Total (P+G) màxima ^d (pg m ⁻³)
Carbendazima	10.58	22	10.59-31.12	17.47	80.38	21.74	38.71
Clorpirifos	8.88	15	3.75-22.17	12.96	7.55	171.80	293.76
Diazinon	9.15	13	3.74-11.86	7.69	13.03	58.99	91.02
Ometoat	10.99	51	4.18-46.10	12.60	91.27	13.81	50.51
Tebuconazol	11.93	20	7.77-9.76	8.50	98.91	8.59	9.87
Terbutilazina	9.03	58	3.46-52.76	12.86	10.26	125.34	514.19
Sant Jordi (N=43)							
Bifentrina	10.39	21	3.82-24.24	10.01	72.39	71.14	33.49
Carbendazima	10.58	39	12.95-200.32	47.77	80.38	59.43	249.21
Chlorpirifos	8.88	21	3.95-16.33	11.19	7.55	148.31	216.37
Diazinon	9.15	39	1.50-17.83	8.35	13.03	64.09	136.81
Dimetoat	9.15	44	5.51-228.20	36.56	13.08	279.48	1294.66
Malation	9.06	16	3.90-46.25	18.01	10.94	164.60	422.71
Metaxil	8.57	19	3.41-18.56	7.96	3.82	208.46	392.97
Ometoat	10.99	93	6.82-2726.04	337.65	91.27	373.61	1482.54
Tebuconazol	11.93	23	3.43-21.86	6.36	98.91	6.43	22.10
Terbutilazina	9.03	98	22.41-946.37	319.34	10.26	536.25	8777.61

N=mostres totals; P=particulada, G=gasosa.

a Freqüència de detecció calculada amb mostres per damunt del límit de detecció (LOD).

b La mitja calculada com la mitjana aritmètica de les mostres amb resultats per damunt del límit de quantificació (LOQ).

c Freqüència de detecció i concentració de plaguicides sols en la fase particulada

d Concentració total mitja i màxima en la fase particulada i gaseosa

e Koa model: Koa estimat a partir del coeficient de partició octanol-aigua (Kow) i Henry's law constant (H) utilitzant aquesta equació: $Koa = Kow(RT)/H$ on R és la constant del gas ideal i T és la temperatura absoluta.

TAUJA 1. Concentracions experimentals (fase particulada) i concentracions totals estimades dels plaguicides detectats.

TABLE 1. Experimental concentrations (particle phase) and estimated total levels of the detected pesticides.

Morella								
Plaguicides	Nivell		Adults (>12)		Xiquets (1-6)		Lactants (>6-1.5 years)	
			DIE a	HQ AOEL	DIE b	HQ AOEL	DIE c	HQ AOEL
Carbendazima	Mitja	17.47	6.19E-09	3.09E-07	1.46E-08	7.30E-07	1.72E-08	8.61E-07
	Màxim	31.12	1.10E-08	5.51E-07	2.60E-08	1.30E-06	3.07E-08	1.53E-06
Clorpirifos	Mitja	12.96	4.89E-08	4.89E-06	1.15E-07	1.15E-05	1.36E-07	1.36E-05
	Màxim	22.17	8.36E-08	8.36E-06	1.97E-07	1.97E-05	2.33E-07	2.33E-05
Diazinon	Mitja	7.69	1.68E-08	8.39E-05	3.96E-08	1.98E-04	1.56E-07	7.82E-04
	Màxim	11.86	2.59E-08	1.30E-04	6.12E-08	3.06E-04	7.21E-08	3.60E-04
Ometoat	Mitja	12.60	3.93E-09	1.31E-05	9.28E-09	3.09E-05	1.09E-08	3.64E-05
	Màxim	46.10	1.44E-08	4.79E-05	3.39E-08	1.13E-04	4.00E-08	1.33E-04
Tebuconazol	Mitja	8.50	2.44E-09	2.44E-06	5.77E-09	5.77E-06	6.80E-09	6.80E-06
	Màxim	9.76	2.81E-09	2.81E-06	6.63E-09	6.63E-06	7.82E-09	7.82E-06
Terbutilazina	Mitja	12.86	3.57E-08	1.11E-05	8.42E-08	2.63E-05	9.93E-08	3.10E-05
	Màxim	52.76	1.46E-07	4.57E-05	3.46E-07	1.08E-04	4.07E-07	1.27E-04
Sant Jordi								
Bifentrina	Mitja	13.4	2.02E-08	5.78E-08	4.78E-08	1.37E-07	2.37E-08	6.77E-08
	Màxim	17.2	9.53E-09	2.72E-08	2.25E-08	6.43E-08	2.65E-08	7.58E-08
Carbendazima	Mitja	35.1	1.69E-08	8.46E-07	3.99E-08	2.00E-06	4.71E-08	2.35E-06
	Màxim	185.0	7.09E-08	3.55E-06	1.67E-07	8.37E-06	1.97E-07	9.87E-06
Clorpirifos	Mitja	24.1	4.22E-08	4.22E-06	9.97E-08	9.97E-06	1.17E-07	1.17E-05
	Màxim	32.5	6.16E-08	6.16E-06	1.45E-07	1.45E-05	1.71E-07	1.71E-05
Diazinon	Mitja	18.5	1.82E-08	9.12E-05	4.31E-08	2.15E-04	1.56E-07	7.82E-04
	Màxim	21.4	3.89E-08	1.95E-04	9.19E-08	4.60E-04	1.08E-07	5.42E-04
Dimetoat	Mitja	113.4	7.95E-08	7.95E-05	1.88E-07	1.88E-04	2.21E-07	2.21E-04
	Màxim	304.4	3.68E-07	3.68E-04	8.70E-07	8.70E-04	1.03E-06	1.03E-03
Malation	Mitja	11.0	4.68E-08	1.17E-07	1.11E-07	2.77E-07	1.30E-07	3.26E-07
	Màxim	11.1	1.20E-07	3.01E-07	2.84E-07	7.10E-07	3.35E-07	8.37E-07
Metalaxil	Mitja	11.0	5.93E-08	7.42E-07	1.40E-07	1.75E-06	1.65E-07	2.06E-06
	Màxim	11.1	1.12E-07	1.40E-06	2.64E-07	3.30E-06	3.11E-07	3.89E-06
Ometoat	Mitja	11.0	1.06E-07	3.54E-04	2.51E-07	8.37E-04	2.96E-07	9.86E-04
	Màxim	11.1	4.22E-07	1.41E-03	9.96E-07	3.32E-03	1.17E-06	3.91E-03
Tebuconazol	Mitja	11.0	1.83E-09	1.83E-06	4.32E-09	4.32E-06	8.99E-09	8.99E-06
	Màxim	11.1	6.29E-09	6.29E-06	1.49E-08	1.49E-05	1.08E-08	1.08E-05
Terbutilazina	Mitja	15.0	1.53E-07	4.77E-05	3.60E-07	1.13E-04	4.25E-07	1.33E-04
	Màxim	24.0	2.50E-06	7.81E-04	5.90E-06	1.84E-03	6.95E-06	2.17E-03
a USEPA 1989, USEPA 2004, USEPA 1991 (DIE: Daily Inhalation Exposure o Exposició Diària Inhalada; Pes corporal=70 kg, Nivell d'inhalació=20 m ³ day).								
b USEPA 2004, USEPA 1991 (Pes corporal=15 kg, Nivell d'inhalació=10 m ³ dia ⁻¹).								
c Pes corporal=10 kg, Nivell d'inhalació=8 m ³ dia ⁻¹ , Duració de l'exposició= 24 h.								
TAULA 2. Concentració total, mitja i màxima (particulada i gasosa) (pg m⁻³), exposició diària inhalada (mg kg⁻¹ dia⁻¹) i Hazard Quotient (HQ AOEL) per als plaguicides detectats. (E = Potència de 10).								
TABLE 2. Average and maximum total (particulate and gaseous) concentrations (pg m⁻³), Daily inhalation exposure (mg kg⁻¹ day⁻¹) and Hazard Quotient (HQ AOEL) for the detected pesticides (E = Power 10).								