

Uso de monitores de difusión pasiva en estudio de calidad de aire. Estudio de recuperación de compuestos orgánicos volátiles adsorbidos

Jorge Esteban Colman Lerner^{1,3}, Andrés Porta^{1,2}

¹Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIMA). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. 47 y 115. 1900 – La Plata. ²División Química Analítica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. ³Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA, UNLP-CONICET), 47 e/ 1 y 115, La Plata, 1900, Argentina

Study of air quality through passive diffusion samplers. Recovery of volatile organic compounds adsorbed

Ús de monitors de difusió passiva en l'estudi de qualitat d'aire. Estudi de recuperació de compostos orgànics volàtils adsorbits

Recibido: 28 de septiembre de 2010; revisado: 25 de enero de 2012; aceptado: 13 de febrero de 2012

RESUMEN

Fue optimizado un método para la motorización, la separación y cuantificación para 15 COVs representativos de los frecuentemente encontrados en el aire de la región de La Plata (hexano, metiletilcetona, cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno, tricloroetileno, metilciclohexano, metilisobutilcetona, tolueno, percloroetileno, etilbenceno, m-xileno, p-xileno, o-xileno y estireno), región caracterizada por la presencia de un Polo Petroquímico y una zona urbana de alto tránsito vehicular. Luego se estudió la recuperación de los COVs presentes en los 3M desorbiendo con diclorometano (1 ml por muestra, con agitación mecánica 10 minutos), diclorometano (95%)-metanol(5%) y diclorometano (50%)-metanol(50%). La recuperación para los 15 analitos fue variada, dependiendo de la polaridad de cada uno de ellos, pero en todos los casos las desviaciones estándares obtenidas fueron menores que 10%, obteniendo mejoría al aumentar la fracción en volumen de metanol. La sensibilidad del método resultó apropiada para el intervalo de concentraciones de COVs determinada en las áreas de estudio.

Palabras clave: Monitorización COVs, factor de recuperación, calidad de aire

SUMMARY

Was optimized a method for monitoring the separation and quantification for 15 VOCs representative of those commonly found in air of the region of La Plata (hexane, methyl ethyl ketone, chloroform, carbon tetrachloride, benzene, trichlorethylene, methyl isobutyl ketone, toluene, perchlorethylene, ethylbenzene, m-xylene, p-xylene, o-xylene and styrene), a region characterized by the presence of a petrochemical complex and an urban area of high traffic. Later was studied the recovery of VOCs present in the desorbing

3M with dichloromethane (1 ml per sample, with mechanical stirring 10 minutes), dichloromethane (95%)-methanol (5%) and dichloromethane (50%)-methanol (50%). Recovery for 15 analytes was varied, depending on the polarity of each of them, but in all cases the standard deviations obtained were lower than 10%, obtaining improved by increasing the volume fraction of methanol. The sensitivity of the method was found suitable for the VOC concentration range determined in the study area.

Key words: VOCs monitoring, recovery factor, air quality

RESUM

S'ha optimitzat un mètode per la monitoratge la separació i quantificació de 15 COVs representatius dels que es troben freqüentment a l'aire de la regió de la Plata (hexà, metiletilcetona, cloroform, tetraclorur de carboni, benzè, tricloroetilè, metilciclohexà, metilisobutilcetona, toluè, percloroetilè, etilbenzè, m-xileno, p-xileno, o-xileno i estirè), regió caracteritzada per la presència d'un Pol Petroquímico i una zona urbana amb elevat d'alt trànsit vehicular. Després es va estudiar la recuperació dels COVs presents en els 3M desorbint amb diclorometà (1 ml per mostra, amb agitació mecànica 10 minuts), diclorometà (95%)-metanol (5%) i diclorometà (50%)-metanol (50%). La recuperació per als 15 analits va ser variada, depenent de la polaritat de cadascun d'ells, però en tots els casos les desviacions estàndards obtingudes van ser menors que 10%, millorant en augmentar la fracció en volum de metanol. La sensibilitat del mètode va resultar apropiada per a l'interval de concentracions de COVs determinada en les àrees d'estudi.

Paraules clau: Monitoratge de COVs, factor de recuperació, qualitat de l'aire

*Autor para la correspondencia:
aporta@quimica.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Estudios epidemiológicos recientes evidencian como la exposición crónica a contaminantes relacionados al tráfico vehicular y la industria química y petroquímica, tales como material particulado en suspensión, hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos orgánicos volátiles, SO₂, ozono y NO_x, producen efectos adversos al desarrollo y la función pulmonar, además del incremento de la morbilidad respiratoria, expresada frecuentemente como diagnóstico de asma o enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC), e incremento de la mortalidad, principalmente en niños. En particular, los compuestos volátiles orgánicos (COVs) comprenden un grupo importante de contaminantes de aire. Entre éstos podemos mencionar al benceno, tolueno, xilenos, hexano, heptano, tricloroetano y percloroetano y el ciclohexano. La exposición a COVs está asociada con efectos a nivel respiratorio y alergias. Recientemente también se ha reconocido el papel de COVs como una de las principales fuentes de ozono troposférico, un conocido irritante de las vías respiratorias (1-9).

La región comprendida por los partidos de La Plata, Berisso y Ensenada (Argentina), se ubica en las orillas del Río de la Plata, cuenta con 702.449 habitantes y se caracteriza por la presencia de múltiples fuentes de contaminación, entre las que se destacan la principal refinería de petróleo del país (38.000 m³d⁻¹), asociada a 6 plantas petroquímicas, en donde se producen distintos hidrocarburos: aromáticos, alifáticos solventes, polipropileno, además de coque de petróleo, en Ensenada; y una intensa red de tránsito vehicular, en los centros urbanos, y en la ciudad de La Plata en particular, con 301,448 vehículos registrados. La región se caracteriza por un clima templado y húmedo, prevaleciendo los vientos desde el río, favoreciendo el impacto de las emisiones del Polo Petroquímico hacia la ciudad (10-14).

En efecto, estudios previos realizados en la región, ponen en evidencia el impacto señalado, encontrándose en términos generales que los niveles de COVs, material particulado en suspensión (PM10) y compuestos asociados, son significativamente superiores en la zona del polo, siguen los correspondientes a la zona urbana y los tenores más leves se encuentran en la zona residencial. Sin embargo, recientemente se ha observado, por un lado, un incremento en contaminantes del aire en la zona residencial, probablemente asociado al incremento del tránsito vehicular y el atascamiento en las rutas de acceso a la ciudad de la Plata, mientras que por el otro lado se ha observado una importante disminución de los niveles de COVs en la zona del Polo Petroquímico, asociado a mayores controles por parte del gobierno provincial y mejoras en la zona de tanques y depósitos de hidrocarburos en la refinería (15).

En este contexto, desde el año 2000 se han desarrollado estudios conjuntos entre el Centro de Investigaciones del Medio Ambiente, de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (CIMA) y el equipo dirigido por el Prof. O. Herbarth (Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ, Leipzig, Alemania), para la monitorización y análisis de COVs. En tales circunstancias se utilizó una metodología validada por este grupo, mediante el uso de monitores 3M 3500 y su posterior desorción con diclorometano y análisis mediante cromatografía gaseosa (10-13).

La calidad del resultado analítico obtenido por uso de muestreadores pasivos depende de múltiples factores especialmente el límite de detección y las condiciones ambientales (temperatura, humedad y velocidad de aire). El límite de detección depende de la velocidad y el tiempo de muestreo, de los valores correspondientes a muestreadores no expuestos (blancos), de los factores de recuperación, de la reproducibilidad de los procedimientos aplicados, de la sensibilidad del detector usado y de la selectividad de la columna elegida. En particular, los muestreadores pasivos que se utilizan para estudios prolongados de calidad de aire, presentan una gran área superficial de poco espesor, de modo de favorecer la difusión inmediata hacia el interior del adsorbente. Por otro lado, lo compacto de su estructura y la inercia de los materiales usados aseguran la ausencia de efectos no deseados, por ejemplo la permeación por las paredes durante el muestreo a largo plazo o el inverso que emigra por las paredes durante el almacenaje, y la ausencia de artefactos producto de los materiales de construcción (16-18).

En este contexto, con el objeto de comenzar a realizar las determinaciones analíticas de COVs en el CIMA y obtener resultados comparables, y dado que se utiliza la misma metodología de muestreo, el trabajo que se presenta se enfoca en la optimización de una metodología de desorción de los COVs y su posterior análisis cromatográfico, en función del equipamiento disponible en nuestro laboratorio y a partir de la metodología utilizado por el grupo alemán¹.

Concretamente fue optimizado un protocolo de análisis para la separación y cuantificación de 15 COVs representativos de los hallados anteriormente en La Plata y alrededores, evaluando particularmente su desorción de la matriz adsorbente con diclorometano y mezclas de diclorometano-metanol, para optimizar los factores de recuperación, así como las condiciones óptimas de separación en las condiciones de trabajo.

METODOLOGÍA

Monitores pasivos OVM

El monitorador de vapor orgánico (OVM) consta de una membrana permeable y una placa de carbón activado de unos 180 mg montada en una matriz plástica. La sección areal por la cual la cual difunden y se adsorben los COVs es $\approx 7.07 \text{ cm}^2$ y la distancia de difusión es $\approx 1 \text{ cm}$.

El modelo OVM 3M-3500 usa un adsorbente de carbón vegetal. Son dispositivos simples y eficaces que recogen contaminantes por difusión, para luego resorberlos con solventes adecuados e inyectados en un cromatógrafo de gases. Cumplen con las exigencias de exactitud de la OSHA del $\pm 25 \%$ en el nivel de confianza del 95 % para los contaminantes más representativos (15-18, 25).

La metodología consiste en desorber los COVs de la matriz del 3M mediante 1.5 ml de CS₂ (bajo en benceno) con 1% de metanol. El análisis se realizó inyectando 1 μL splitless por muestra en un cromatógrafo gaseoso con detección por espectroscopia de masas equipado con una columna RTX-1 (60 m 0.32 mm I.D., 1.0 μm film; Restek). El horno se mantuvo a 43 °C durante 5 min, y se usó una rampa hasta 200 °C, 2.5 °C min⁻¹. La temperatura de inyección fue de 250 °C. Se utilizó una energía de ionización de 70 eV, y una temperatura de fuente de 200 °C (10, 12, 14).

La metodología utilizada para la motorización de COVs por nuestro grupo de investigación consiste en la colocación de equipos monitores pasivos (3M 3500) en viviendas familiares y escuelas, tanto en ambientes intramuros como en extramuros de la región. El período de muestreo es de 30 días, período que permite alcanzar la sensibilidad adecuada, y obtener una muestra integrada de la concentración de exposición para quienes habitan en ese lugar. Los 3M para aire extramuros se dispusieron a cubierta de la lluvia, mientras que los destinados a muestrear el aire intramuros se ubican a 50 cm del cielo raso, entre 1,5 a 2 metros de altura (10-14).

Optimización de corrida cromatográfica

Fue optimizado un método de separación y cuantificación para 15 VOCs representativos de los frecuentemente encontrados en el aire de la región de La Plata (hexano, metiltilcetona, cloroformo, benceno, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, metilciclohexano, metilisobutilcetona, tolueno, percloroetileno, etilbenceno, m-xileno, p-xileno, o-xileno y estireno), mediante el uso de soluciones estándares de los mismos.

El equipamiento utilizado y las condiciones óptimas establecidas para la realización de los análisis, son las siguientes: cromatógrafo gaseoso Agilent serie 6890N, columna zebron ZB-624 de 30 m x 320 μm x 1,80 μm , detección FID (250 °C), rampa de temperatura: 35 °C 8 min – 5 °C·min⁻¹ – 120 °C 3 min, tiempo total 28 min, inyector modo split (relación 1:1, 145 °C), carrier hidrógeno, caudal de columna 3,7 mlmin⁻¹, programa de adquisición de datos de Agilent ChemStation A.08.03. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1. Asimismo, en la Figura 1, se puede observar un cromatograma típico en las condiciones descriptas. La Tabla 1 contiene además los valores obtenidos para los parámetros típicos cromatográficos como t_R , número de platos medio de la columna y altura equivalente de plato teórico medio.

El rango de linealidad para el sistema utilizado (CG-FID) queda comprendido entre 1 y 100 mg l⁻¹ en la inyección, a partir de un límite de cuantificación de 1 mg l⁻¹, valor que para algunos compuestos como benceno y tolueno es menor, en el orden de 0,5 mg l⁻¹. Expresado en concentración en aire para 30 días de muestreo (metodología de monitorización) corresponde a un intervalo comprendido entre 0,72 y 72 $\mu\text{g m}^{-3}$ para el tetracloruro de carbono que es el compuesto para el cual el sistema presenta menor sensibilidad.

Análisis de desorción. Factores de recuperación

Luego de optimizar las condiciones de separación y cuantificación de los analitos, se procedió a la optimización de la técnica de desorción de los VOCs de la matriz del monitorador 3M 3500 (ver Figura 2), utilizando nuevamente las soluciones estándares, y ponderar los factores de recuperación correspondientes. Para tal objeto, se procedió de acuerdo con una metodología estandarizada (18, 19), que consiste en colocar en el monitorador un círculo de 2 cm de diámetro de papel de filtro tipo Wathmann N° 1 impregnado con una solución mixta de estándares, la cual se mantuvo en reposo durante 48 horas a temperatura ambiente, luego de cerrar el monitorador herméticamente. Posteriormente se procede a desorber los analitos presentes en la matriz adsorbente (carbón activado) en series de 6 monitores, una primera serie con 1 ml de diclorometano (100%), la segunda serie con 1 ml de mezcla diclorometano

(95%) – metanol (5%), la última serie con 1 ml de mezcla diclorometano (50%) – metanol (50%). Todos fueron sometidos a agitación mecánica de 10 minutos, 60 ciclos por minuto. Luego de 15 min de reposo, se procede a la extracción de muestras para inyectar en el CG.

Tanto los patrones de referencia como los solventes utilizados son de calidad cromatográfica. Los estándares fueron adquiridos a la firma Accustandard de 20 mg ml⁻¹ en metanol cada uno (Chemicals referent standard, International Edition contents), el diclorometano (J.T. Baker, 99.8%) y el metanol (Mallinckrodt, 99.9%)

Tabla 1. Valores obtenidos en las condiciones descriptas para los parámetros cromatográficos más representativos

Compuesto	t_R (minutos)	N	H
Hexano	5,21		
Metiltilcetona	6,27		
Cloroformo	6,71		
Tetracloruro de carbono	7,13		
Benceno	7,59		
Tricloroetileno	9,15		
Metilciclohexano	9,40	60642	0,495
Metilisobutilcetona	12,31		
Tolueno	12,43		
Percloroetileno	13,81		
Etilbenceno+m-Xileno	16,67		
p-Xileno	17,02		
o-Xileno	18,12		
Estireno	18,23		

$$N = n^\circ \text{ de platos teóricos promedio}$$

$$H = \text{Altura equivalente de plato teórico promedio (mm/plato)}$$

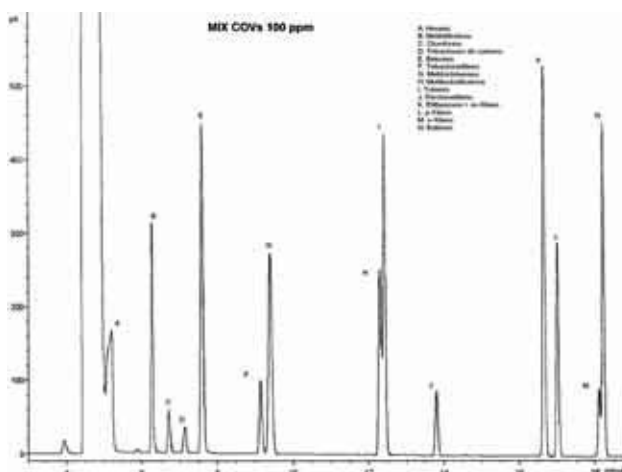


Figura 1. Cromatograma que muestra la separación obtenida en las condiciones de trabajo descriptas.

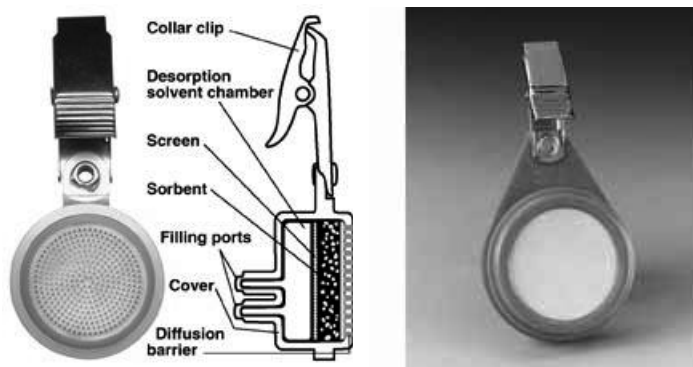


Figura 2. Monitoreador 3M 3500 utilizado en este estudio
A la izquierda esquema genérico, a la derecha moni-
toreador utilizado (dimensiones: 50 mm x 30 mm)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objeto de poder comparar los nuevos resultados de los muestreos que desarrollamos en los últimos años, con los obtenidos anteriormente durante la cooperación con el grupo de Leipzig, optimizamos en nuestro laboratorio, en el contexto de la instrumentación y recursos disponibles, la metodología de desorción y análisis cromatográfico de VOCs en el aire de La Plata y alrededores. En este contexto, buscamos mantener la metodología aplicada por el grupo alemán, para lo cual fundamentalmente fue necesario estudiar la recuperación en el proceso de desorción y optimizar las condiciones de separación de los COVs en función del equipamiento e infraestructura disponible en nuestro laboratorio.

Fueron estudiados 15 COVs: hexano, metiletilcetona, cloroformo, benceno, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, metilciclohexano, metilisobutilcetona, tolueno, etilbenceno, percloroetileno, m-xileno, p-xileno, o-xileno y estireno (ver Tabla 1). Como se muestra en Tabla 2, la recuperación para estos analitos fue variada, dependiendo de la polari-

dad de cada uno de ellos y en las tres mezclas ensayadas, obteniéndose en todos los casos desviaciones estándares menores que 10% y recuperaciones comparables con las publicadas en la bibliografía específica, entre 0,88 y 1,07, para disulfuro de carbono (12 y 19).

Respecto de los resultados obtenidos, en primer lugar, las condiciones de separación optimizadas para la mezcla de 15 VOCs nos permitieron separar adecuadamente la mayoría de los analitos, excepto el etilbenceno y el m-xileno, obteniendo una resolución de la mezcla del 86,7% (Figura 1), y en un tiempo de análisis razonable (28 minutos totales). Es interesante destacar que este tipo de superposición es habitual encontrarlas en las publicaciones que informan sobre estudios de COVs en el ambiente (12, 19-25). Es el caso de la metodología optimizada por el grupo alemán, quienes utilizan una columna RTX-1 de 60 metros, un tiempo de análisis de 66 minutos para resolver 29 COVs (hexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, tridecano, metilciclohexano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, Etilbenceno, m-xileno, p-xileno, o-xileno, estireno, 4-etiltolueno, 3-etiltolueno, 2-etiltolueno, naftaleno, metilbenzoato, clorobenceno, tricloroetileno, percloroetileno, α -pineno, β -pineno, careno y limoneno), y un espectrómetro de masas para la detección, pero no logran resolver dos isómeros de xileno (meta y para xileno). En cuanto a las condiciones de desorción, se observa que mientras la utilización de diclorometano como único solvente de extracción nos otorga factores de recuperación superiores al 50% (excepto para el Estireno y o-Xileno), con una desviación estándar media de 5,1% en un intervalo de 0,6% al 9,3%; el uso de la mezcla diclorometano(95%)-metanol(5%) mejora en algunos casos la recuperación (percloroetileno, estireno y o-xileno) pero fundamentalmente disminuye la desviación estándar, con valor medio de 2,0% en un intervalo de 0,5% al 4,3%. La utilización de la mezcla diclorometano (50%)-metanol(50%) mejora la recuperación de los analitos obteniendo recuperaciones superiores al 60% salvo para el estireno (25.4%), con valor medio de la desviación estándar de 1,3% en un intervalo de 0,5% al 3,8%.

Tabla 2. Parámetros estadísticos obtenidos en la recuperación de los distintos VOCs estudiados en las condiciones descritas

Compuesto	3M Extraídos con CH ₂ Cl ₂		3M Extraídos con CH ₂ Cl ₂ (95%)-CH ₃ OH(5%)		3M Extraídos con CH ₂ Cl ₂ (50%)-CH ₃ OH(50%)	
	σ	r	σ	r	σ	r
Hexano	0,020	1,148	0,019	1,089	0,013	1,022
Metiletilcetona	0,086	1,132	0,011	1,069	0,014	1,030
Cloroformo	0,058	0,967	0,037	0,996	0,038	0,964
Tetracloruro de carbono	0,093	1,032	0,043	1,071	0,017	1,030
Benceno	0,063	0,689	0,007	0,700	0,006	0,712
Tricloroetileno	0,058	0,923	0,024	0,991	0,010	0,981
Metilciclohexano	0,066	1,129	0,010	0,966	0,007	0,923
Metilisobutilcetona	0,062	1,147	0,020	1,052	0,010	1,011
Tolueno	0,032	0,658	0,008	0,668	0,005	0,756
Percloroetileno	0,059	0,529	0,035	0,641	0,013	0,660
Etilbenceno+m-Xileno	0,041	0,885	0,007	0,888	0,018	0,893
p-Xileno	0,039	0,644	0,014	0,651	0,007	0,692
o-Xileno	0,030	0,377	0,034	0,546	0,018	0,683
Estireno	0,006	0,121	0,005	0,164	0,006	0,254

r: factor de recuperación; σ : desviación estándar

Al comparar estos datos con lo publicado por el fabricante, se encuentra una recuperación comparable para hexano, MEK, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, metilciclohexano, MIBK, etilbenceno y m-xileno; entre 25 y 30% menor de recuperación para benceno, tolueno, o-xileno y p-xileno; y un 60% inferior para el estireno (19). Si bien no se logra la sensibilidad obtenida con el solvente propuesto por el fabricante de los 3M 3500 (disulfuro de carbono), obtuvimos baja dispersión de los valores y una buena recuperación obtenida con la mezcla diclorometano (50%)-metanol (50%), con una sensibilidad más que suficiente para los niveles de COVs presentes en nuestra región (ver Figura 3), logrando de este modo validar la metodología y poder comparar fehacientemente los resultados actuales con los anteriores.

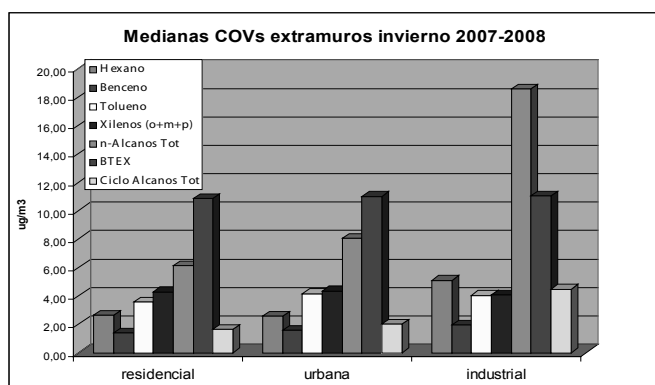


Figura 3: Medianas correspondientes a COVs extramuros en invierno, 2007-2008

CONCLUSIONES

En la actualidad se reconoce la importancia de los compuestos orgánicos volátiles en la contaminación del aire y sus efectos en la salud pública. Por tal motivo, resulta relevante contar con métodos sencillos y asequibles para su monitorización y posterior determinación analítica. Respecto a la monitorización, el uso de sistemas pasivos como el de los 3M 3500, permite un muestro simple que promedia los niveles de exposición durante períodos relativamente prolongados (30 días), con niveles de sensibilidad adecuados para el contralor del cumplimiento de la legislación actual y la protección de la salud de la población.

Para la determinación analítica, es necesario contar con una metodología apropiada para la desorción y cuantificación de los COVs presentes en el monitoreador. En tal sentido, fue desarrollada y optimizada una metodología analítica que permitió una adecuada separación y resolución de una mezcla de 15 COVs, de los cuales sólo el par etilbenceno - m-xileno no pudo resolverse (ver cromatograma de patrón mix COVs 100ppm c/u), en un tiempo acotado de corrida (28 minutos finales) y una técnica simple de extracción de la matriz del monitoreador.

Mediante su aplicación, se observó que la utilización de diclorometano como único solvente de extracción nos otorga factores de recuperación superiores al 50%, con excepción del estireno y del o-Xileno; la utilización de la mezcla diclorometano-metanol mejora la recuperación de casi todos los analitos obteniendo recuperaciones superiores al 60% excepto para el estireno (25.4%), con

la mezcla diclorometano (50%) - metanol (50%). Con las tres opciones de solvente de extracción, se obtuvo una sensibilidad más que suficiente para los niveles de COVs presentes en nuestra región, logrando de este modo validar la metodología y poder comparar fehacientemente los resultados actuales con los anteriores medidos en Leipzig.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de La Plata y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, instituciones de las cuales recibieron los fondos para esta investigación. A. Porta es miembro de la Carrera de Investigador científico de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires

BIBLIOGRAFÍA

1. Leikauf GD. (2002). Hazardous Air Pollutants and Asthma. *Environmental Health Perspectives*, 110 (4): 505-526.
2. Weisel CP. (2002). Assessing Exposure to Air Toxics Relative to Asthma. *Environmental Health Perspectives*, 110 (4): 527-537.
3. IPCS, International Programme on Chemical Safety, (2000). Environmental Health criteria 214: Human Exposure Assessment. Geneva, World Health Organization.
4. OMS, Organización Mundial de la Salud, (2005). "Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial 2005". WHO/SDE/PHE/OEH/06.02. Organización Mundial de la Salud. http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_spa.pdf
5. IPCS, International Programme on Chemical Safety, (2009). "Environmental Health Criteria 239. Principles for Modelling Dose-Response for the Risk Assessment of Chemicals". Published under the joint sponsorship of United Nations Environment Programme, International Labour Organization and World Health Organization. World Health Organization, Geneva. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc239.pdf>
6. Gauderman WJ, Gilliland F & Vora H. (2002). Association between air pollution and lung function growth in southern California children. Results from a second cohort. *Am J Respir Crit Care Med*, 166:76-84.
7. Elliott L., Longnecker MP, Kissling GE & London SJ. (2006). Volatile Organic Compounds and Pulmonary Function in the Third National Health and Nutrition Examination Survey, 1988-1994. *Environmental Health Perspectives*, 114 (8):1210-1214.
8. Adgate JL., Church TR., Ryan AD, Ramachandran G., Fredrickson AL., Stock TH., Morandi MT. & Sexton K. (2004). Outdoor, Indoor, and Personal Exposure to VOCs in Children. *Environmental Health Perspectives*, 112 (14):1386-1392.
9. Zhang R., Lei W., Tie X. & Hess P. (2004). Industrial emissions cause extreme urban ozone diurnal variability. *PNAS*, 101(17): 6346-6350.

10. Massolo Laura (2004). Exposición a contaminantes atmosféricos y factores de riesgo asociados a la calidad de aire en La Plata y alrededores. Tesis de doctorado, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina.
11. Wichmann FA., Busi LE., Cianni NF., Massolo L., Müller A., Porta A., Sly PD. (2009). "Increased asthma and respiratory symptoms in children exposed to petrochemical pollution". *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 12 (3): 632-638.
12. Massolo L., Rehwagen M., Porta A., Herbarth O., Ronco A. & Müller A. (2010) "Indoor-outdoor distribution and risk assessment of volatile organic compounds in the atmosphere of industrial and urban areas". *Environmental Toxicology*, 25(4): 339-349.
13. Rehwagen M, Muller A, Massolo L, Herbarth O, Ronca A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Sci Total Environ* 2005;348:199-210.
14. Cianni N., Müller A., Lespade P., Aguilar M., Matamoros N., Colman E., Martín M., Chiapperini V., Bussi L., Massolo L., Wichmann F., Porta A. (2009). "Calidad del aire y salud infantil en áreas urbanas e industriales de La Plata y Ensenada, Argentina". En "Contaminación Atmosférica en Argentina. Contribuciones de la II Reunión Anual PROIMCA". Editores: E. Puliafito & N. Quaranta, Universidad Tecnológica Nacional, Buenos Aires, 37-44. http://sicyt.scyt.rec.utn.edu.ar/scyt/proimca/LIBRO_PROIMCA.pdf
15. Colman E., Müller A., Lespade P., Aguilar M., Matamoros N., Schlink U., Massolo L., Porta A. (2010). "Calidad del Aire (COVs, MCOVs y mohos) en Áreas Urbanas e Industriales de la Región Capital de la Provincia de Buenos Aires, Argentina". Actas del V Congreso Iberoamericano de Ambiente y Calidad de Vida y 6to Congreso de Ambiente y Calidad de Vida, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, Catamarca, Septiembre 2010.
16. Namiesnik J., Zabiegała B., Kot-Wasik A., Partyka M., Wasik A. (2005). Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Anal. Bioanal. Chem*, 381: 279–301.
17. Kot-Wasik A., Zabiegała B., Urbanowicz M., Dominiak E., Wasik A. & Namiesnik J. (2007). Review. *Advances in passive sampling in environmental studies. Analytica Chimica Acta* 602: 141–163.
18. Begerow J, Jermann E, Keles T, Dunemann L. (1999). Performance of two different types of passive samplers for the GC/ECD-FID determination of environmental VOC levels in air. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363:399–403.
19. 3M Occupational Health and Environmental Safety Division, 2000. 3M Technical Data Bulletin. Organic Vapor Monitor Sampling and Analysis Guide. 3M Organic Vapor Monitor 3500/3510 and 3M Organic Vapor Monitor 3520/3530. http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=SSSSSu7zK1fslxtUo8_U4x2vev7qe17zHvTSevTSeSSSSSS-&fn=OVMAAnalysisGuide.pdf
20. López Arbeloa, JF & Adrián Rojo, M. (1998). "Validación de un Nuevo Procedimiento para la Recuperación de Compuestos Orgánicos Volátiles del Carbón Activo. XXVII Reunión Científica del Grupo de Cromatografía y Técnicas Afines. Lugo 1998.
21. MDHS, Methods for the Determination of Hazardous Substances, 88. (1997). 88 volatile organic compounds in air. Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography. Health and Safety Laboratory, HSE Books, Suffolk, UK. ISBN 0-7176-2401-3. <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf>
22. INSHT, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, (2008). Determinación de disolventes de adhesivos de calzado (n-hexano y tolueno) en aire - Método de muestreadores pasivos por difusión / Cromatografía de gases. MTA/MA-015/R88. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, España.
23. ASTM, American Society for Testing and Materials, (1991). Sampling atmospheres to collect organic compound vapors. ASTM D 3686-89. Annual book of ASTM Standards volumen 1103 Atmospheric analysis; occupational health and safety. ASTM, Philadelphia, 1991.
24. ASTM, American Society for Testing and Materials, (1991). Sampling work place atmosphere collect organic gases or vapors with activated charcoal diffusional samplers. ASTM D 4597-87. Annual book of ASTM Standards volumen 1103 Atmospheric analysis; occupational health and safety. ASTM, Philadelphia, 1991.
25. Eide M., Simmons MM., Hendricks W. (2010). Validation guidelines for air sampling methods utilizing chromatographic analysis. Industrial Hygiene Chemistry Division, OSHA Salt Lake Technical Center, T-005, 59 pp. <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/chromguide/chromguide.pdf>