



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

## CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ I EL RISC PER A LA POBLACIÓ

Alba Maceira Torrents

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

**WARNING.** Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ

I EL RISC PER A LA POBLACIÓ

Alba Maceira Torrents



# **CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ I EL RISC PER A LA POBLACIÓ**

---

**ALBA MACEIRA TORRENTS**



**TESI DOCTORAL  
2020**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

# CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ I EL RISC PER A LA POBLACIÓ

Alba Maceira Torrents

TESI DOCTORAL

Dirigida per

Prof. Francesc Borrull i Prof. Rosa Maria Marcé

Departament de Química Analítica i Química Orgànica



UNIVERSITAT ROVIRA i VIRGILI

Tarragona  
2020

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents



UNIVERSITAT ROVIRA i VIRGILI  
Dept. de Química Analítica  
i Química Orgànica

El Prof. FRANCESC BORRULL i BALLARÍN, Catedràtic del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili, i

La Prof. ROSA MARIA MARCÉ i RECASENS, Catedràtica del Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili,

FEM CONSTAR:

Que la present Tesi Doctoral titulada “CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ I EL RISC PER A LA POBLACIÓ”, que presenta ALBA MACEIRA TORRENTS per a l'obtenció del títol de Doctora per la Universitat Rovira i Virgili, ha estat realitzada sota la nostra direcció, a l'àrea de Química Analítica del Departament de Química Analítica i Química Orgànica d'aquesta universitat i que tots els resultats presentats són fruit d'experiències realitzades per l'esmentada doctoranda.

I per a que consti, signem aquest document a Tarragona, 1 d'octubre del 2020.

Prof. Francesc Borrull i Ballarín

Prof. Rosa Maria Marcé i Recasens

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

No hagués dit mai que acabaria posant punt i final a aquesta etapa al ben mig d'una pandèmia mundial. Mesos enrere creia que no arribaria mai aquest moment, n'hem passat de tots colors durant aquests anys però tancant els ulls me n'adono de tot el viscut fins ara i de la sort que he tingut de poder-ho compartir amb qui ho he compartit. Però bé, anem a pams.

Primer de tot, vull agrair l'oportunitat i la confiança depositada en mi dels meus directors de Tesi, el prof. Francesc Borrull i la prof. Rosa Maria Marcé, perquè sense ells, aquesta experiència no hagués ni començat. Gràcies pel temps dedicat, l'ajuda, els ànims, la paciència i els bons consells, però sobretot pels bons moments viscuts al despatx del Siscu o al laboratori i per haver-me acompanyat tant en el creixement professional com en el personal. També m'agradaria agrair les paraules i estones compartides entre passadisos, *workshops*, congressos i barbacoes, així com l'ajuda desinteressada i els ànims rebuts per part de la resta de professionals que formen el grup de recerca, les Dres. Carme Aguilar, Marta Calull, Núria Fontanals i Eva Pocurull. Gràcies de tot cor. Gràcies també a la Tere, al Jaume, a la Dúnia, a la Beatriz i a l'Avelina per tota l'ajuda rebuda en qualsevol aspecte tècnic i/o burocràtic, però sobretot, per tots els farts de riure que ens hem fet entre aquelles parets de color blau.

A la resta de doctorands del grup, companys de batalla, riures, plors, ànims, bromes i "salseos". A la Dra. Laura Vallecillos, per la seva bona rebuda al 319, la seva paciència, els bons consells i la seva ajuda desinteressada en qualsevol moment, ja que sense ella no sabria ni la meitat del que sé ara. A l'Alejandro, o per naltros la "Maite", pels *d'aixonsis* i *d'allonsis*, per apadrinar-me des del primer moment que vaig entrar al grup, pels seus ànims i per totes les tonteries compartides durant tots aquests anys (*Where is the real sound?!* jajaja). A l'Óscar, gràcies per haver arribat, pels farts de riure, les bromes, els vídeos, les fotos i per tot el que hem viscut en aquell despatx de menys de 10 m<sup>2</sup> a 30 °C i fora, sempre ho recordaré. A l'Albert, que tot i les discussions i les bronques compartides, vam connectar des del minut 0 que va entrar al grup, gràcies per les paraules i el suport, sempre tindràs una amiga a Tarragona i a on faci falta. A l'Eugènia, per l'amistat tan bonica que ens ha quedat de viure plegades aquesta experiència. Tampoc hagués estat el mateix sense la Míriam i el Joan Carles, pels riures a l'*office* mentre esmorzàvem i dinàvem (que no han sigut pocs!), les tardes de jocs de taula i birres, dinars i sopars, així com per totes les estones compartides tant dins com fora de la uni. No voldria oblidar-me pas de la resta de companys que han passat pel grup i han aportat el seu granet de sorra perquè aquesta experiència acabés sent encara més gratificant: Daniela, Mireia, Julio i Cristian, així com tota la resta d'estudiants, tant nacionals com internacionals i/o de màster i grau, que han passat a col·laborar amb naltros! *A special thanks to Sameer for all*

*the time we shared and everything he explained to me, I'll always remember it!* Finalment, i de manera més especial, voldria donar les gràcies a les meves dues “reinis”, la Laura i la Tati, per tots els anys que portem i els que ens en falten, per arribar a ser igual d’imprescindibles dins del laboratori que fora, us estimo molt (la Tati segur que s’infada per ser l’última, jajaja).

Tampoc voldria pas oblidar-me d’agrir a les meves companyes del futbol de tots aquests anys i al Dani, per aguantar-me a cada entrenament després dels dies en què les coses no sortien “massa bé” o no les veia massa clares. Per les seves rialles i ànims i per fer-me disconnectar per poder afrontar-ho tot amb més força i energia. Perquè ja ho sabeu que tant dins com fora del camp som #mésqueunequip. Als del poble, Geri, Toni i Dani, tot i que ja sabem com som, gràcies per preocupar-vos per mi i poder seguir aquesta amistat a la nostra manera des de la guarderia fins ara, i que duri molts anys més!. A tu Gemma, que tot i haver estat a Suècia tots aquests anys és com si haguessis estat aquí, l’una al costat de l’altra, falten les paraules i sobren els motius, ja ho saps de sobres. També a la Virgínia, per tots aquests anys d’amistat incondicional, per la seva força, per creure i confiar en mi i perquè, juntament amb la Marta, han fet que el 4-6 del C/Vidal i Barraquer fos CASA amb totes les seves lletres, gràcies de tot cor a les dues. A la Clara, a l’Hugo i al Víctor pels ànims rebuts i les rialles compartides a qualsevol hora sense importar-ne el motiu. Als químics, Asensio, Pablo, Patri, Martí i Marro, perquè després de 10 anys aquí seguim fent-nos costat amb tot el que necessitem. Més especialment, a la Gemma Rius, gràcies per estar al peu del canó en qualsevol aspecte, per la paciència i els ànims d’aquests últims mesos i per totes les aventures viscudes fins ara, des de les rostides fins a cantar en karaoke, i per poder-ne col·leccionar moltes més.

A les companyes de feina, pels seus ànims quan em veien atabalada i per fer-me creure que podia amb tot, gràcies Núria, Laura i Anna. També voldria agrair a l’estudi “Fortuny Fotògrafs” de Constantí, especialment al Dani Jiménez, per deixar-me utilitzar la fotografia del nostre poble com a portada d’aquesta Tesi. També voldria agrair a cadascuna de les persones que, en major o menor mesura, han format part d’aquesta etapa que ara finalitza així com de la meva vida en general, és impossible poder nombrar-los a tots, però ja ho sabeu, moltes gràcies a tots i cadascun de vostros!

Finalment, voldria donar les gràcies més que merescudes a la meva família. A tu mama, perquè tot i no acabar d’entendre massa bé el que feia i totes les hores que hi dedicava, no has deixat ni un moment de creure en mi i donar-me ànims amb tot el que he necessitat, gràcies per tot el que m’has ensenyat i per no deixar que em faltés mai res. Segurament no t’ho dic tant sovint com hauria, t’estimo molt. A mons tiets i cosins,

especialment a la tieta Montse, al Pol, al Marc i a l'Adaia, per saber quan em podien preguntar sobre la Tesi i quan no, per les seves sàvies paraules, els bons consells i els ànims rebuts, així com també pels somriures i les bones estones compartides. I de forma més especial, a tu Sergi, per què tot i veure les dues cares de la moneda i conèixer-me de totes les maneres possibles, has sabut asserenar-me i aguantar el tipus, i has decidit quedar-te aquí per fer-me el camí més fàcil i feliç, i no saps com t'ho agraeixo! T'estimo molt. També al Mariano, al Xavi i a l'Alba, per haver-vos preocupat per mi i haver-me fet sentir una més de la família des del principi, gràcies de tot cor.

I per últim, voldria agrair a les persones que han hagut de marxar i no han pogut veure el final d'aquesta etapa però que de ben segur que des d'allí dalt m'han anat guiant i se n'alegraran moltíssim. A tu papa, per haver sigut incondicionalment incondicional, ja que sóc tot el que sóc gràcies a tu i per què tothom diu que som com dues gotes d'aigua en qualsevol aspecte, i no saps qui orgull tan gran! Com va dir M. Martí i Pol: "No tornaràs mai més, però perdures en les coses i en mi de tal manera que em costa imaginar-te absent per sempre", sempre amb mi, sempre t'estimaré. A vostè àvia, per haver-me cuidat tant, per la dolçor i la tendresa que la caracteritzaven i per haver-me ensenyat a estimar amb tot el cor sense esperar-ne res a canvi. Ja ho sap, fins a la lluna (i tornar), àvia. A l'avi, a l'abueli, a la tieta Mari, al tiet Jesús i a la Manolita, gràcies per tots i cadascun dels moments viscuts. Per totes aquestes raons, aquí acabo aquesta Tesi i la dedico a tots ells, perquè de ben segur que algun dia tornarem a coincidir i us ho podré explicar, una abraçada eterna ben gran.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

*I així pren tot el fruit que et pugui donar  
el camí que, a poc a poc, escrius per a demà.  
Que demà mancarà el fruit de cada pas;  
per això, malgrat la boira, cal caminar.*

*Que tinguem sort – Lluís Llach*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

## ÍNDEX

<b>ABSTRACT .....</b>	iii
<b>CAPÍTOL 1. INTRODUCCIÓ .....</b>	1
<b>1.1. Contaminants atmosfèrics .....</b>	9
1.1.1. Contaminants orgànics volàtils.....	19
1.1.2. Contaminants orgànics semivolàtils .....	29
1.1.2.1. Derivats de benzotiazola, benzotriazola i benzosulfonamida ....	32
1.1.2.2. Additius de plàstic.....	35
1.1.3. <i>Occurrence of organic contaminants bonded to the particulate matter from outdoor air influenced by industrial activities.....</i>	49
<b>1.2. Determinació de contaminants orgànics en mostres d'aire .....</b>	91
1.2.1. Contaminants presents a la fase gasosa de l'aire.....	95
1.2.1.1. Tècniques de mostreig i preconcentració.....	97
1.2.1.1.1. Mostreig en contenidors .....	98
1.2.1.1.2. Enriquiment en adsorbents sòlids .....	99
1.2.1.2. Tècniques de determinació .....	119
1.2.2. Contaminants presents a la fase particulada de l'aire.....	127
1.2.2.1. <i>Analytical methods for determining organic compounds present in the particulate matter from outdoor air .....</i>	131
<b>1.3. Avaluació de l'exposició humana i la caracterització del risc per a la salut .....</b>	173
<b>1.4. Referències .....</b>	191
<b>CAPÍTOL 2. OBJECTIU.....</b>	223
<b>CAPÍTOL 3. PART EXPERIMENTAL, RESULTATS I DISCUSSIÓ .....</b>	227
<b>3.1. Compostos orgànics volàtils presents a la fase gasosa de l'aire exterior .....</b>	233
3.1.1. <i>New approach to resolve the humidity problem in VOC determination in outdoor air samples using adsorbent tubes followed by TD-GC-MS .....</i>	239

3.1.2. <i>Evaluation of active sampling strategies for the determination of 1,3-butadiene in air .....</i>	265
3.1.3. <i>Discussió dels resultats .....</i>	289
<b>3.2. Compostos orgànics semivolàtils presents en la matèria particulada de l'aire exterior i avaluació de l'exposició i el risc pels humans .....</b>	<b>297</b>
3.2.1. <i>Occurrence of benzothiazole, benzotriazole and benzene-sulfonamide derivates in outdoor air particulate matter samples and human exposure assessment.....</i>	303
3.2.2. <i>Occurrence of plastic additives in outdoor air particulate matters from two industrial parks of Tarragona, Spain: Human inhalation intake risk assessment .....</i>	331
3.2.3. <i>Multi-residue analysis of several high-production-volume chemicals present in the particulate matter from outdoor air. A preliminary human exposure estimation .....</i>	365
3.2.4. <i>Discussió dels resultats .....</i>	395
<b>CAPÍTOL 4. CONCLUSIONS.....</b>	<b>403</b>
<b>ANNEXOS .....</b>	<b>409</b>
<b>Annex I.</b> Acrònims i contraccions utilitzades en aquesta Tesi Doctoral.....	411
<b>Annex II.</b> Publicacions derivades d'aquesta Tesi Doctoral .....	419
<b>Annex III.</b> Comunicacions en congressos científics .....	420

## ABSTRACT

**[CAT]** La present Tesi Doctoral se centra en l'estudi de la qualitat de l'aire del Camp de Tarragona, una zona amb un interès particular ja que alberga un dels complexos industrials químics més grans del Sud d'Europa així com de la Mediterrània. Així doncs, per una banda, es pretén aprofundir en la caracterització química de l'atmosfera d'aquesta zona i així contribuir a augmentar el coneixement sobre la presència de diverses famílies de contaminants orgànics que poden estar presents en aquestes mostres d'aire i que presenten diversos efectes adversos sobre la salut de les persones, com per exemple els compostos orgànics volàtils, els derivats de benzotriazola, benzotiazola i benzosulfonamida i diferents tipus d'additius dels plàstics, com els èsters de l'àcid ftàlic i fosfòric, l'adipat, els antioxidant s o els estabilitzadors UV. Els mètodes que s'han desenvolupat es basen en la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses i s'han aplicat diferents tècniques de mostreig i preconcentració dels anàlits, depenen de la fracció de l'aire a analitzar, la gasosa o la particulada. Per altra banda, amb l'aplicació d'aquests mètodes i les concentracions trobades d'aquests contaminants a l'atmosfera, s'ha dut a terme una evaluació de l'exposició humana a través de la inhalació, que poden rebre els veïns de la zona pel fet d'estar exposats a la presència d'aquests compostos, així com una caracterització del risc que pot suposar per a la salut humana.

**[ESP]** La presente Tesis Doctoral se centra en el estudio de la calidad del aire del Camp de Tarragona, una zona con un interés particular ya que alberga uno de los complejos industriales químicos más grandes del Sur de Europa así como del Mediterráneo. Por lo tanto, por un lado, se pretende profundizar en la caracterización química de la atmósfera de esta zona y así contribuir a aumentar el conocimiento sobre la presencia de varias familias de contaminantes orgánicos que pueden estar presentes en estas muestras de aire y que presentan varios efectos adversos sobre la salud de las personas, como por ejemplo los compuestos orgánicos volátiles, los derivados de la benzotriazola, benzotiazola y benzosulfonamida y diferentes tipos de aditivos de los plásticos, como los ésteres del ácido ftálico y fosfórico, el adipato, los antioxidantes o los estabilizadores UV. Los métodos que se han desarrollado se basan en la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas y se han aplicado diferentes técnicas de muestreo y preconcentración de los analitos, dependiendo de la fracción del aire a analizar, la gaseosa o la particulada. Por otra parte, con la aplicación de estos métodos y las concentraciones encontradas de estos contaminantes en la atmósfera, se ha llevado a cabo una evaluación de la exposición humana a través de la

inhalación que pueden recibir los vecinos de la zona por estar expuestos a la presencia de estos compuestos, así como una caracterización del riesgo que puede suponer para la salud humana.

**[ENG]** The aim of this Doctoral Thesis is to study the air quality in Camp de Tarragona, an area of particular interest since it is home to one of the largest chemical industry complexes in Southern Europe and the Mediterranean. Therefore, it intends to deepen in the chemical characterization of the atmosphere of this area and thus, to contribute to increasing the knowledge about the presence of several families of organic pollutants that might be present in these air samples and that have multiple adverse effects on human health. Some examples of these organic pollutants are volatile organic compounds, benzotriazole, benzothiazole and benzenesulfonamide derivatives and different types of plastic additives, such as phthalic and phosphoric acid esters, adipate, antioxidants or UV stabilizers. The developed methods are based on gas chromatography coupled to mass spectrometry and different sampling and preconcentration techniques of the analytes have been applied, depending on whether the air fraction to be analysed was gaseous or particulate. Moreover, by reason of the application of these methods and the concentration of these pollutants found in the atmosphere, an assessment has been carried out on human exposure through the inhalation which the residents of the area might be receiving due to being exposed to the presence of these compounds. Besides, a characterization of the risk these contaminants may pose to human health has been undertaken.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

## CAPÍTOL 1. INTRODUCCIÓ

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

La contaminació atmosfèrica ha esdevingut com a conseqüència del creixement urbà i industrial dels darrers segles i prové principalment dels mitjans de transport, dels grans focus industrials i d'altres focus d'emissions provinents dels pobles o ciutats o fins i tot del camp i zones vegetals. Així doncs, la contaminació atmosfèrica és un dels principals problemes d'avui en dia i és de preocupació global, ja que està directament relacionada amb les activitats socials i econòmiques que es desenvolupen a qualsevol entorn. Degut a que el nombre de fonts d'emissió de contaminants atmosfèrics és elevat, l'interès per controlar la seva presència i els efectes tant mediambientals com de salut que poden causar també ha augmentat exponencialment. Alguns dels efectes que s'han reconegut dels contaminants atmosfèrics en general, o més concretament dels contaminants orgànics, són la seva contribució en la destrucció de l' $O_3$  estratosfèric i en la creació del troposfèric i, per tant, en la formació de l'anomenat *smog* fotoquímic, i en l'augment de l'efecte hivernacle i l'escalfament global, així com diferents efectes tòxics i cancerígens sobre els éssers vius [1]. Així doncs, a partir de diferents estudis que s'han anat duent a terme, cada cop es disposa de més informació i coneixements sobre com és d'important el control i la regulació dels nivells de contaminació als quals està sotmesa la població en general.

En aquest sentit, l'Organització Mundial de la Salut (OMS) afirma que més del 80% de la població mundial viu en indrets o àrees on la qualitat de l'aire excedeix els límits establerts per la mateixa organització [2]. Les emissions de matèria particulada (PM, de l'anglès *particulate matter*), així com la presència d'altres contaminants com els compostos orgànics volàtils (VOCs, de l'anglès *volatile organic compounds*), els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs, de l'anglès *polycyclic aromatic hydrocarbons*), diversos metalls tòxics o els òxids de nitrogen ( $NO_x$ ) i de sofre ( $SO_2$ ), entre molts altres, la majoria d'ells procedents dels processos de combustió i del trànsit rodat, són en conseqüència els que contribueixen a aquest empobriment de la qualitat de l'aire [3]. Cadascun d'aquests contaminants atmosfèrics, ja siguin emesos directament o bé formats secundàriament a través de reaccions químiques, produeixen uns efectes determinats que estan relacionats també amb les concentracions en les quals es troben i amb el temps d'exposició al qual s'està sotmès [1].

Així doncs, tenint en compte els efectes que poden provocar aquests contaminants atmosfèrics i la inquietud per tal de conèixer i controlar les seves emissions o bé la seva presència a l'aire (immissió), el desenvolupament de tècniques analítiques basades en la cromatografia ha contribuït sens dubte a incrementar les possibilitats d'avaluar i controlar els nivells en què es troben aquests mitjançant la determinació individualitzada d'aquests contaminants orgànics a l'atmosfera.

Un bon exemple d'aquest fet és la problemàtica ambiental existent al Camp de Tarragona. Aquesta zona és la segona àrea metropolitana de Catalunya, i es caracteritza per ser un territori dinàmic on hi viuen més de 600.000 habitants i on la indústria coexisteix amb les zones turístiques de la mediterrània i amb les zones agrícoles [4]. Convé recalcar que el complex petroquímic de Tarragona és una àrea industrial que engloba més d'una trentena d'empreses químiques i petroleres. Aquest complex és el més important de Catalunya aportant el 50% de la producció química i també de l'Estat Espanyol (aportant el 25%); de fet, aplega la major concentració d'indústria química del sud d'Europa. Ocupa una superfície de 1500 hectàrees i es divideix en dos polígons: el Nord i el Sud. A la Figura 1 es pot veure un mapa del Camp de Tarragona amb la localització dels dos polígons industrials així com les poblacions més properes a ells. El polígon Nord compta amb 770 ha i conté una gran refineria de petroli. Com es pot veure, està ubicat en els municipis de La Pobla de Mafumet, El Morell, Perafort i Constantí. Per altra banda, el polígon Sud ocupa una superfície de 720 ha i està situat més a prop de la ciutat de Tarragona, al costat del mar, englobant els termes municipals de Tarragona, Vila-seca i Reus. Aquest també està proper a l'activitat industrial del Port de Tarragona. Els dos polígons estan connectats entre ells a través un rack de canonades per tal de transportar els productes d'un polígon a l'altre. La construcció d'aquest complex va començar l'any 1973 però no va ser fins al 1976 que va començar l'activitat química. Des de llavors fins ara, s'han anat instal·lant noves unitats de producció així com diverses ampliacions i reformes de les instal·lacions. La localització del Camp de Tarragona va ser escollida principalment per l'accessibilitat dels vaixells petroliers al Port de Tarragona i l'elevada abundància d'aigua del riu Ebre, així com també per l'existència de terrenys planers, fent-la doncs una zona idònia [5].

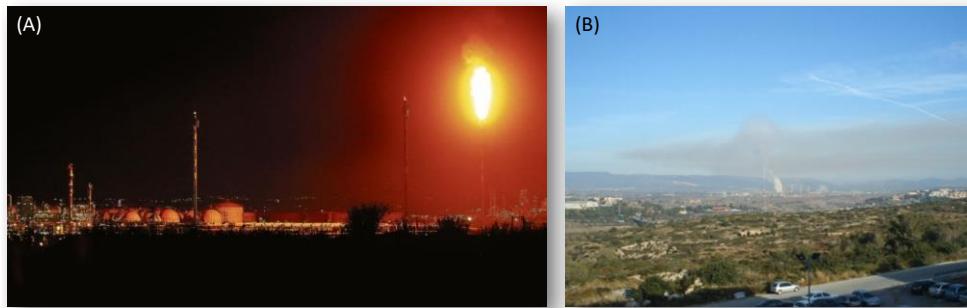
D'ençà la seva construcció, però més especialment en les últimes dècades, la preocupació a causa de la contaminació que produeixen aquestes empreses, i per tant, la preocupació sobre la qualitat de l'aire de la zona i els possibles efectes per a la salut ha augmentat per part de la població del Camp de Tarragona degut a diversos episodis d'olors, flamarades, boira fotoquímica (*smog*) i/o fugues que han anat produint-se al llarg d'aquests anys. A la Figura 2 es mostren un episodi nocturn de flamarades del polígon Nord (A) i una situació d'inversió tèrmica amb *smog* prop d'aquest mateix polígon (B). Per aquesta raó, diversos col·lectius han denunciat la destrucció del paisatge i els danys generats per les indústries petroquímiques que poden patir els treballadors així com els ciutadans de la zona, com per exemple: càncer, al·lèrgies, asma o altres problemes respiratoris, així com una mala qualitat de l'esperma [6,7]. També s'ha denunciat la presència d'elevats nivells d'alguns compostos cancerígens, com el benzè o l'1,3-butadiè,



**Figura 1.** Mapa de les poblacions properes al complex industrial (polígons Nord i Sud) del Camp de Tarragona.

superant en determinades ocasions els nivells legislatius o recomanats. Totes aquestes denúncies han sorgit arran de diversos estudis, tant epidemiològics com de presència, que s'han dut a terme en aquesta zona i que han evidenciat la problemàtica existent [5–9]. Així doncs, aquests fets justifiquen que el Camp de Tarragona tingui un tractament singular pel que fa a la vigilància de la qualitat de l'aire, per tal de preservar la salut de les persones i el control de l'activitat industrial. En aquest sentit, l'estiu de 2015 el Parlament de Catalunya va crear la “Taula de Qualitat de l'Aire al Camp de Tarragona”, la qual està formada per diverses administracions públiques (departaments de la Generalitat, ajuntaments dels pobles veïns, Diputació de Tarragona, universitats i centres de recerca), entitats socials (grups ecologistes, associacions de veïns, sindicats, ...) i representants de l'Associació Empresarial Química de Tarragona (AEQT) i d'altres sectors econòmics. Aquesta taula té com a objectiu intercanviar informació sobre la qualitat de l'aire i els efectes de les emissions de les indústries químiques properes en la salut de les persones,

així com adequar la vigilància i la recerca dels efectes en la salut causats pels diferents contaminants i millorar la transparència en aquest sentit, ja que la normativa vigent no obliga a controlar la majoria d'aquests contaminants.



**Figura 2.** (A) Episodi nocturn de flamarades al polígon Nord (Font: Diari de Tarragona) i (B) situació d'inversió tèrmica amb *smog* al Camp de Tarragona (Font: Rosa Maria Ras).

Així doncs, a partir del que s'ha anat comentant anteriorment i en relació amb la preocupació existent sorgeix la present Tesi Doctoral, que ha seguit amb la línia de recerca iniciada pel nostre grup d'investigació fa uns anys sobre la contaminació atmosfèrica i el desenvolupament de mètodes analítics adequats per a la determinació de diversos contaminants en l'aire, per tal d'aplicar-los posteriorment tant en zones industrials com urbanes del Camp de Tarragona. Tot i això, s'ha ampliat l'abast per tal de caracteritzar millor l'atmosfera del Camp de Tarragona incloent altres tipus de contaminants atmosfèrics menys estudiats però que poden estar presents degut al tipus d'indústria propera, així com també pels diversos efectes negatius sobre la salut humana i l'ecosistema que presenten. A més a més, en aquest sentit, també s'ha iniciat una nova línia de recerca per tal d'estimar l'exposició dels compostos estudiats presents en l'atmosfera mitjançant la inhalació de les persones que viuen a les proximitats d'aquest complex industrial de la Mediterrània, així com caracteritzar el risc per la salut que se'n deriva.

Per tant, la introducció d'aquesta Tesi Doctoral descriu la problemàtica de la contaminació atmosfèrica, així com els diversos tipus de contaminants orgànics atmosfèrics els quals poden ser producte de l'activitat industrial que es duu a terme a la zona. També fa un recull dels mètodes analítics més utilitzats i aplicats per la determinació d'aquests contaminants. En primer lloc, es revisen les principals característiques d'aquests contaminants, així com la seva presència, els efectes que produueixen sobre el medi ambient i la salut humana i la seva legislació, si s'escau. Això va seguit d'una revisió general de les tècniques analítiques més emprades actualment per a l'anàlisi de l'aire, així

com d'una visió general del procés d'avaluació de l'exposició a través de la inhalació i la caracterització del risc per la salut dels humans. En el segon capítol es presenten els principals objectius plantejats en aquesta Tesi Doctoral. El tercer capítol mostra els resultats obtinguts en format d'articles científics i la discussió dels estudis fruit de la investigació experimental duta a terme. Finalment, es presenten les principals conclusions que s'han extret dels estudis realitzats durant la present Tesi Doctoral.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

## **1.1. Contaminants atmosfèrics**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

Des del fum que envolta les grans ciutats fins a fumar dins de casa, la contaminació de l'aire representa una amenaça molt important per a la salut dels éssers humans i de l'ecosistema. La contaminació atmosfèrica causa prop de set milions de morts prematures a tot el món cada any pel simple fet de respirar. En bona part com a resultat d'un augment de la mortalitat per ictus (accidents cerebrovasculars), malalties del cor, malalties pulmonars obstructives (pneumopaties) cròniques, càncer de pulmó i infeccions respiratòries agudes. També pot provocar altres afectacions com ara asma, al·lèrgies, irritació, nàusees, entre d'altres, així com la infertilitat en alguns grups de poblacions. Les dades de l'OMS mostren que 9 de cada 10 persones respiren aire que conté elevats nivells de contaminants [10]. Així doncs, la preocupació per la qualitat de l'aire i, per tant, el control sobre els nivells d'immissió d'aquests contaminants ha anat augmentat globalment al llarg dels anys degut a les diverses demostracions del gran impacte que la pol·lució atmosfèrica pot produir sobre els éssers vius i els ecosistemes.

Però un cop dit això, què és exactament la contaminació atmosfèrica i d'on prové? Segons l'OMS, "existeix contaminació atmosfèrica quan en la composició essencial de l'aire es presenta una o varíes substàncies estranyes en diverses quantitats i durant un període de temps en el qual poden ser nocives per a les persones, els animals, les plantes o la terra i/o que poden malmetre el seu benestar" [10]. És a dir, s'entén com a contaminació de l'aire quan es produeix una alteració en la seva composició química, ja sigui per aparició d'una substància aliena o bé, per la presència d'una substància que hi forma part però en una concentració més elevada a la natural, de manera que poden produir efectes adversos directes no desitjables a les diferents formes de vida. Pel que fa al seu origen, com ja s'ha comentat en l'apartat anterior, els nivells de la majoria dels contaminants que es troben a l'aire estan dominats per emissions de les quals en són responsables els humans. Tot i això, existeixen altres factors incontrolables, com els factors meteorològics, topogràfics o la reactivitat química, que combinats amb aquestes emissions, poden ocasionar nivells més elevats de contaminació generant atmosferes tòxiques. A més a més, la mateixa natura també produeix el que nosaltres entenem com a contaminants. Per fonts biogèniques ens referim a la generació d'emissions produïdes per volcans, oceans, vegetació, la suspensió dels sòls o emissions per digestió aeròbica o anaeròbica de sistemes naturals. Tot i que en alguns casos i zones del planeta, aquestes emissions biogèniques poden ser comparables a les antropogèniques, quan es parla de contaminació atmosfèrica es fa referència generalment a la contaminació d'origen antropogènic.

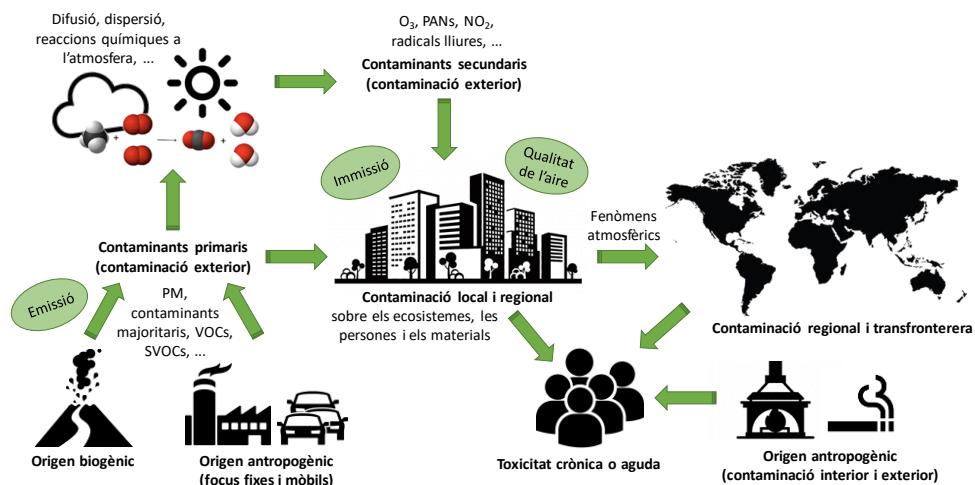
Malgrat que l'atmosfera està formada per sis tipus de capes diferents, són les dues primeres, la troposfera i l'estratosfera, les que presenten importància en els estudis

referents a la contaminació atmosfèrica. La troposfera és la capa més propera a la terra i és on es produeixen els moviments de les masses d'aire i, per tant, on es condiciona el clima terrestre. Així doncs, aquesta turbulència atmosfèrica juntament amb la velocitat del vent són els responsables de la dilució dels contaminants emesos a l'atmosfera. És a dir, en augmentar aquests paràmetres es produeix una major dilució del contaminant a mesura que s'allunya del seu focus emissor. Per altra banda, la radiació solar, la temperatura i la humitat afavoreixen els diferents processos i reaccions químiques que es poden dur a terme a l'atmosfera, com per exemple la formació de l'ozó i els diferents tipus de contaminants secundaris que, com ja és conegut, també presenten diversos efectes adversos sobre la salut i l'ecosistema. En canvi, a l'estratosfera és on es concentra la gran part d'ozó que hi ha a l'atmosfera i és on tenen lloc les reaccions fotoquímiques entre l'oxigen i l'ozó degut a la intensa radiació solar. Tot i això, l'ozó que està present en aquesta capa no és considerat com a contaminant ja que té un efecte filtrant impedint que les radiacions més intenses arribin a la superfície terrestre. Per tant, aquests contaminants primaris i secundaris que es troben presents a l'atmosfera han sigut i són objecte d'estudi per tal de conèixer la seva dispersió a l'atmosfera i sobretot, les conseqüències que els seus nivells poden comportar sobre determinats grups d'individus [11,12].

Així doncs, en aquest sentit, a la Figura 3 es mostra un esquema general de la contaminació atmosfèrica, on es poden observar els diferents possibles focus d'emissió així com les diverses implicacions per la salut humana a causa de la seva exposició i els factors o fenòmens que participen en la seva distribució global i, per tant, en els nivells d'immissió i en la qualitat de l'aire de qualsevol punt del planeta, fins i tot en els més remots.

D'entre els contaminants majoritaris de l'atmosfera s'hi inclouen els compostos de nitrogen ( $\text{NO}_x$ ) i de sofre ( $\text{SO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ ), el monòxid de carboni ( $\text{CO}$ ), l'ozó ( $\text{O}_3$ ), alguns metalls pesants, les partícules sòlides en suspensió ( $\text{PM}_x$ ) i els VOCs. Pel que fa als compostos orgànics semivolàtils (SVOCs, de l'anglès *semivolatile organic compounds*), també són un tipus de contaminants atmosfèrics però aquests estan presents a l'aire en menor concentració en comparació amb la resta ja esmentats, considerant-los contaminants minoritaris. Com ja s'ha comentat anteriorment, les principals fonts d'emissió dels contaminants primaris provenen principalment d'activitats de tipus antropogènic, sent els processos de combustió els que en representen la major part. Per tant, entre els diversos orígens d'aquestes emissions hi destaquen diferents tipus d'indústries, com per exemple les petroquímiques, les siderúrgiques i les de construcció, les incineradores de residus, les plantes de tractament d'aigües residuals, les de construcció, les centrals que

produeixen energia a partir de la crema de combustibles fòssils, entre moltes altres. També es troben altres fonts d'emissió en el sector agrícola i la crema de biomassa i així com en el sector dels serveis, sent els mitjans de transport, ja siguin terrestres, aeris o marítims, una de les contribucions més importants de contaminants a l'atmosfera [13]. Les emissions domèstiques com ara les calefaccions de les cases o bé les diferents activitats de construcció, entre d'altres, també generen emissions a l'atmosfera. A més a més, cal destacar que en les emissions d'aquests processos de combustió s'alliberen majoritàriament diferents tipus de VOCs, així com també diferents tipus de contaminants minoritaris (SVOCs) com per exemple, els PAHs, diferents substàncies organoclorades, com podrien ser les dioxines (PCDDs) i els furans (PCDFs), els bifenilspoliclorats (PCBs), entre d'altres [6,14]. Així doncs, degut a que aquestes activitats esmentades es donen en zones industrialitzades o bé en indrets amb una elevada densitat poblacional, la salut de la població veïna queda afectada per les seves emissions, així com de la mateixa manera també hi queda la de la població més allunyada, dependent de les característiques dels tipus de contaminants i de les condicions meteorològiques.



**Figura 3.** Les implicacions de la contaminació atmosfèrica.

Tanmateix, i com s'ha comentat anteriorment, també existeixen a l'atmosfera nombrosos oxidants fotoquímics, considerats contaminants secundaris ja que es formen a partir dels primaris. Aquests es formen gràcies a la radiació solar en una atmosfera on hi són presents diferents tipus d'hidrocarburs reactius (VOCs) i els òxids de nitrogen (NO<sub>x</sub>), els quals són els responsables de la formació del *smog* fotoquímic. Com ja és sabut, en aquestes reaccions es forma ozó el qual és el compost més destacat d'entre els oxidants fotoquímics, ja que a concentracions suficients pot provocar danys a la salut humana i a

la vegetació, així com contribuir a augmentar l'escalfament global. És per això que la Unió Europea (UE) ha creat una normativa relativa a l'ozó a l'aire ambient (Directiva 2002/3/CE [15]) la qual va dictar un nou règim jurídic sobre els seus nivells troposfèrics. A part de l'ozó, també es poden originar altres compostos com els nitrats de peroxyacil  $\text{RCOOONO}_2$  (PANs), dels quals el més comú és el peròxid d'acetilnitrat. Són compostos tòxics i lacrimògens a concentracions de baixos ppbs (parts per bilió) i considerats els principals responsables de l'efecte irritant sobre ulls i mucoses. També és coneguda l'activitat mutagènica dels seus derivats clorats, els quals poden ser un factor causant del càncer de pell. Les elevades emissions de contaminants, els llargs períodes de temps que romanen en les capes inferiors de l'atmosfera i el gran nivell de radiació solar sobre l'aire contaminat, afavoreix en l'increment en el nombre de reaccions fotoquímiques que generen altes concentracions de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , PANs i radicals lliures [16]. Així doncs, l'*smog* es produeix en determinats ambients com un efecte final de la barreja de nombrosos contaminats, que acaba produint diversos compostos que són perjudicials per a la salut.

Així doncs, la qualitat de l'aire està molt influenciada pel cicle de vida que presenten els contaminants a l'aire, el qual comporta la seva emissió, difusió, dispersió, transport, transformació química i la seva deposició final al sòl, ja que aquestes diferents etapes limiten el seu temps de residència a l'atmosfera, en major o menor mesura dependent del tipus de contaminant [17]. Per tant, com ja s'ha esmentat anteriorment, és important saber com afecten els diferents paràmetres, com els meteorològics, l'estabilitat de l'atmosfera, la situació geogràfica, entre d'altres, a les concentracions trobades a l'aire. Per exemple, a les atmosferes inestables es produeixen moviments ràpids que ocasionen una ràpida dispersió dels contaminants; en canvi en les atmosferes estables amb poc gradient de temperatura, els moviments són pràcticament nuls i originen en alguns casos una capa d'inversió on les emissions hi queden atrapades i, per tant, les seves concentracions augmenten [18]. En aquest sentit, diversos estudis basats en la determinació de contaminants atmosfèrics han considerat diverses condicions meteorològiques i estacionals com un factor important de variabilitat de les concentracions trobades dels contaminants [19–21]. Per exemple, Vallecillos et al. [22] van determinar l'1,3-butadiè i alguns dels seus productes de degradació en mostres industrials i urbanes i van trobar variabilitat en les mesures deguda principalment a la direcció del vent en el moment del mostreig.

Per tant, atès a les múltiples fonts d'emissió i als diversos efectes que presenten els diferents contaminants atmosfèrics, sorgeix la Directiva 2008/50/EC del Parlament Europeu i el Consell de la UE relativa a la qualitat de l'aire ambient i a una atmosfera més neta a Europa [23,24] i la seva transposició a l'Estat Espanyol amb el Reial Decret 39/2017

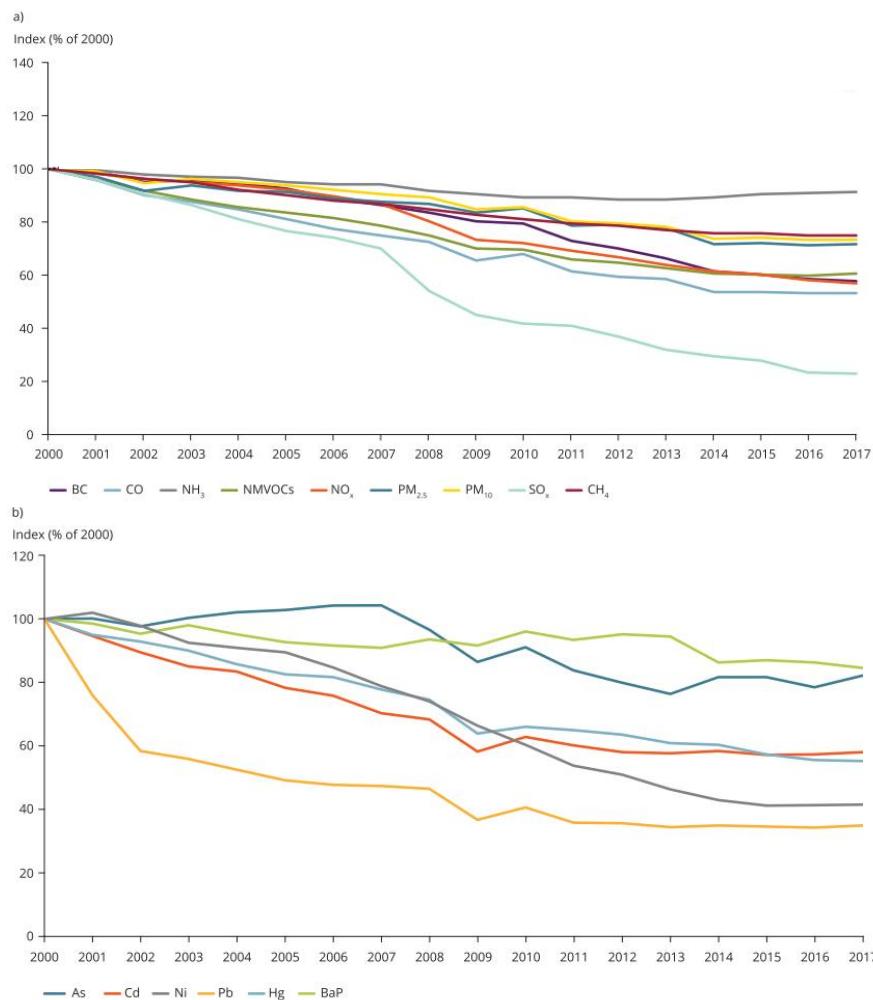
[25] que modifica al RD102/2011 [26] referent a la millora de la qualitat de l'aire i estableix els objectius de qualitat per aquells contaminants amb més incidència a la salut de les persones i al medi ambient, així com la llei espanyola 34/2007 [27] sobre la qualitat de l'aire i la protecció de l'atmosfera. Aquestes estableixen uns nivells de concentració màxims permesos per als diferents contaminants majoritaris, entre els quals es troben el CO, el SO<sub>2</sub>, el H<sub>2</sub>S, els NO<sub>x</sub>, l'O<sub>3</sub>, les partícules sòlides en suspensió de menys de 2.5 i 10 µm (PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>10</sub>, respectivament), el Cl<sub>2</sub>, el benzè, el benzo[a]pirè i alguns metalls pesants com el plom, l'arsènic, el cadmi i el níquel. Tot i això, com s'ha esmentat anteriorment, també existeixen altres tipus de contaminants atmosfèrics presents en l'aire de forma habitual, els quals actualment encara no es troben legislat els nivells d'immissió en mostres d'aire exterior tot i estar-ho en altres tipus de matrius [28,29] i presentar diversos efectes tòxics sobre el medi ambient. En podrien ser exemple els PCDDs i els PCDFs, els pesticides, els PCBs, entre d'altres, així com altres tipus de contaminants identificats i detectats més recentment com els contaminants orgànics d'interès emergent (EOCs, de l'anglès *emerging organic contaminants*) d'entre els quals formen part els denominats productes químics d'elevada producció (HPVCs), com per exemple alguns additius del plàstic o els derivats de la benzotriazola, benzotiazola o benzosulfonamida. Tot i això, en el cas de les dioxines i els furans sí que existeix una legislació referent als seus nivells d'emissió a l'aire permesos en plantes incineradores de residus [30].

Tot i això, a part de les normatives referents als nivells màxims permesos de cadascun d'aquests contaminants en l'aire, existeixen a Europa altres directius com la 2001/81/EC [31] i la 2016/2284 [32] les quals proposen fites a diferents terminis de temps. La primera directiva estableix els límits nacionals d'emissions pels diferents estats membres de la UE de determinats contaminants atmosfèrics (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, VOCs i NH<sub>3</sub>) i que aquests no han de ser superats des de l'any 2010. En canvi, la segona directiva especifica la reducció percentual de les emissions de VOCs, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> i PM<sub>2.5</sub> tant per als països únics com per a tota la zona de la UE que s'han de complir entre els anys 2020 i 2029 i a partir del 2030. En aquest sentit, la Figura 4 inclou unes gràfiques que mostren les tendències en les emissions totals a la Unió Europea d'alguns contaminants atmosfèrics entre els anys 2000 i 2017. Es pot observar una disminució més o menys notòria en les emissions de qualsevol d'aquests contaminants, depenent del compost. Per tant, la qualitat de l'aire a Europa al llarg dels anys s'ha vist incrementada, tot i que amb l'aplicació d'aquestes normatives encara hauria de millorar més.

En aquest sentit doncs, en els darrers anys moltes administracions públiques han implementat programes per tal de determinar els nivells de contaminació i poder avaluar la qualitat de l'aire de la zona. Per exemple, a Catalunya es va crear la Xarxa de Vigilància

## 16.1 Introducció

i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica (XVPCA) la qual està actualment adscrita al Departament de Territori i Sostenibilitat de la Generalitat de Catalunya. Aquesta Xarxa és un sistema de detecció dels nivells d'immissió dels principals contaminants atmosfèrics, el qual pretén conèixer i vigilar la qualitat de l'aire de varíes zones del territori, així com la seva evolució en el temps i la seva variació en funció de les condicions meteorològiques, i finalment mitjançant els resultats de les mesures que s'obtenen informar els ciutadans i dur a terme les accions preventives i de sanejament més adients per a la protecció i la millora de la qualitat de l'aire. Aquestes dades estan disponibles horàriament per a la seva consulta a través del web del Departament sota el nom “Vols saber què respires?” [33].



**Figura 4.** Tendències de les emissions de diferents contaminants atmosfèrics a la UE entre els anys 2000 i 2017 [3].

Aquesta xarxa compta amb diverses estacions manuals i automàtiques distribuïdes en 128 punts de mesura situats en diferents municipis de tota Catalunya, la qual ha estat dividida en 15 zones de qualitat de l'aire. Aquestes zones tenen com a objectiu que les mesures que es fan en una zona siguin representatives de la qualitat de l'aire de tota l'àrea que comprèn, ja que la superfície que les forma és homogènia respecte a l'orografia, la climatologia, la densitat de població i el volum d'emissions industrials i de trànsit. Dins de cada zona de qualitat de l'aire s'hi poden identificar diferents àrees segons l'ocupació del sòl (àrees urbanes, suburbanes o rurals) i del tipus de fonts emissores (àrees de trànsit, industrials o de fons). L'àrea de Barcelona, el Vallès-Baix Llobregat i el Camp de Tarragona són les zones que presenten més punts de mesurament XPCA degut a l'elevada densitat poblacional i de trànsit rodat i per la presència d'un elevat nombre d'indústries.

En aquestes estacions s'hi poden efectuar les determinacions dels següents contaminants: SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, benzè, H<sub>2</sub>S, PM<sub>10</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl i CO i depenen de la zona de cada estació se'n realitzen unes o altres. Amb aquests nivells d'immissió trobats es calcula l'Índex Català de la Qualitat de l'Aire (ICQA) el qual té en compte aquests nivells, els efectes sobre la salut que presenten els contaminants determinats i la seva normativa vigent. Així doncs, l'ICQA informa de manera global sobre la qualitat de l'aire, integrada en una sola xifra que pondera les concentracions dels contaminants mesurades. S'emmet de forma diària al web esmentat anteriorment i pretén ser un indicador orientatiu adreçat al públic en general [33].

En definitiva, tot i que existeixen molts estudis que demostren la importància de determinar els nivells dels nombrosos contaminants atmosfèrics ja coneguts per tal de controlar que no suposin un risc per a la salut, darrerament s'ha vist un increment en els estudis sobre la detecció de nous tipus de contaminants orgànics que poden estar presents a l'atmosfera. Així doncs, la tendència actual recau majoritàriament en la investigació sobre l'efecte de la contaminació sobre la salut humana mitjançant l'estimació del risc al qual està exposada la població, en comptes de mostrar només la presència d'aquests contaminants a l'aire ambient.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

### **1.1.1. Contaminants orgànics volàtils**

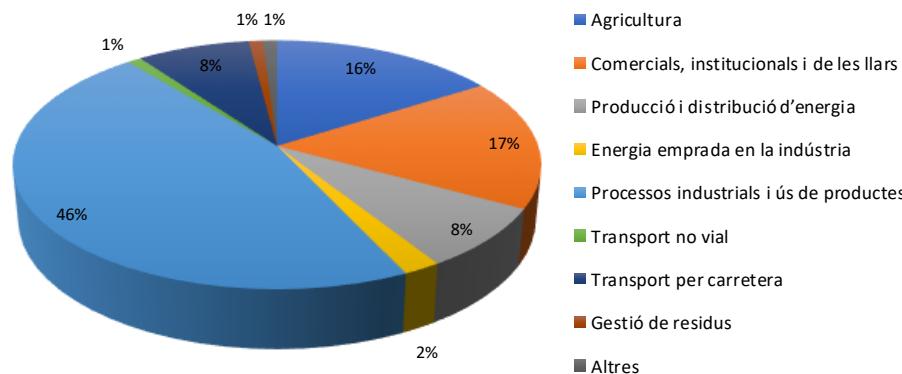
UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

Com ja és sabut, els compostos orgànics volàtils (VOCs) comprenen centenars de compostos orgànics, els quals generalment són hidrocarburs parafínic, olefínic o aromàtic, saturats o insaturats, i que poden contenir a la seva estructura heteroàtoms com l'oxigen, el nitrogen, el sofre o halògens. Aquests compostos també es poden anomenar compostos orgànics volàtils no metànics (NMVOCs, de l'anglès *non-methane volatile organic compounds*), ja que el metà està exclòs de la llista de VOCs degut a la seva procedència i l'efecte que causa sobre el medi. Es caracteritzen per tenir punts d'ebullició baixos, pressions de vapor elevades, així com una gran reactivitat fotoquímica [34]. Com ja s'ha comentat en l'apartat anterior, els VOCs es poden emetre a l'atmosfera de forma natural o de forma antropogènica en diversos processos com en la crema de combustibles com la gasolina, la fusta, el carbó o el gas natural. A més a més, també són àmpliament utilitzats com productes de síntesi, refrigerants o aromatitzants o bé en diferents productes de consum d'ús quotidià com les pintures, fragàncies, dissolvents, adhesius, entre molts altres. Per tant, degut al seu ampli ús també poden ser trobats de forma omnipresent en altres compartiments del medi ambient com en l'aquàtic o en els sòls. Tot i això, el fet que aquests compostos siguin volàtils els fan especialment sensibles de ser trobats a l'atmosfera.

D'aquesta manera, cada dia s'alliberen elevades quantitats d'aquests contaminants a l'atmosfera, tant des de les fonts naturals com des de les antropogèniques. L'agència de protecció mediambiental dels Estats Units (USEPA, de l'anglès *United States Environmental Protection Agency*) va estimar que l'any 2014 es van emetre un total de 55.157 milers de tones, sent d'entre aquestes: 38.679 procedents de fonts naturals i 16.478 de fonts antropogèniques. En aquest informe també es mostra que les emissions es van veure reduïdes un 5% respecte a l'any 2011, sent en les antropogèniques on es veu més clara la reducció [35]. Com es pot veure, la majoria de les emissions de VOCs a l'atmosfera estan relacionades amb emissions biogèniques degudes a la degradació de la matèria orgànica dels éssers vius, sent la vegetació la que contribueix més en aquestes emissions juntament amb petites aportacions procedents dels sòls i dels oceans. També poden ser emesos des de fonts geològiques, com per exemple, a través de les erupcions volcàniques. Tot i que globalment les fonts naturals són les que dominen les emissions dels VOCs, la majoria de les concentracions d'aquests compostos que es troben en zones industrials i urbanes provenen de fonts antropogèniques [36]. En aquest sentit doncs, a la Figura 5 es mostren les principals fonts o sectors responsables de les emissions antropogèniques de VOCs en els diferents països membres de la UE durant l'any 2017 segons la *European Environment Agency* (EEA) en el seu informe sobre la qualitat de l'aire a Europa del 2019 [3]. Com es pot observar, els processos industrials i l'ús de productes que contenen aquests compostos són les fonts més importants, sent les responsables de

## 22.1 Introducció

gairebé la meitat d'aquestes emissions, principalment a causa de la producció de combustibles fòssils. La segueixen les emissions provinents del consum de combustibles en institucions, comerços i llars, així com les causades pel trànsit rodat.



**Figura 5.** Contribucions a les emissions de VOCs procedents dels principals sectors a la UE l'any 2017 [3].

Cal destacar que l'elevada diversitat química dels VOCs es veu reflectida en l'àmplia diversitat dels efectes adversos sobre la salut dels humans i el medi ambient que poden presentar cadascun d'ells individualment, els quals van des de compostos relativament inerts sense efectes adversos coneguts fins a efectes altament tòxics a concentracions traça com seria el cas dels compostos més reactius. En general, aquests efectes es poden classificar com a cancerígens i no cancerígens. D'entre els efectes no cancerígens, siguin crònics o aguts, en destaquen efectes irritatius i sensorials, danys al fetge, als ronyons i al sistema nerviós central, així com altres efectes respiratoris, com l'asma entre d'altres. Per altra banda, els principals efectes cancerígens d'alguns d'aquests VOCs són el càncer de pulmó, de fetge, de ronyó i de sang (leucèmia i neoplàsia hematològica), així com el càncer del tracte biliar [6,37]. En aquest sentit, diverses agències i organitzacions nacionals i internacionals com la USEPA, la *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals* (REACH) de la *European Chemicals Agency* (ECHA) o la *International Agency for Research on Cancer* (IARC) de l'OMS han classificat alguns d'aquests compostos com a potencials, possibles o probables cancerígens humans [34,38]. Per exemple, el benzè, l'1,3-butadiè, l'1,2-dicloropropà, el tricloroetilè, entre d'altres, han estat classificats com cancerígens humans (Grup 1 de la IARC), en canvi altres VOCs com el diclorometà, el tetracloroetilè o l'1-dibromoetà s'han considerat com a probables cancerígens humans (Grup 2A), així com l'etilbenzè, el tetraclorur de carboni o el cloroform són possibles cancerígens humans (Grup 2B). També hi ha altres VOCs que no estan classificats en

termes de carcinogenicitat per als humans, ja que no existeixen evidències adequades (Grup 3) com podria ser el cas del dibromoclorometà o el hexaclorobutadiè.

A més a més, a part dels efectes adversos que presenten sobre els éssers humans, l'emissió i la presència d'aquests compostos a l'atmosfera també poden causar diversos problemes ambientals. Com ja s'ha comentat anteriorment, alguns VOCs com els alcans, alquens i alquins d'entre 2 i 8 carbonis i els hidrocarburs aromàtics es consideren precursores de l'ozó, ja que presenten un elevat potencial per a la seva formació, juntament amb tots els efectes que comporta com per exemple la formació del *smog* i la contribució al canvi climàtic per l'efecte hivernacle. A més a més, també són els responsables de la formació dels aerosols orgànics secundaris (SOA, de l'anglès *secondary organic aerosols*) els quals són partícules aèries formades per la migració cap a la fase condensada dels productes de menor volatilitat resultants de l'oxidació dels VOCs i que poden modificar el balanç radiatiu i, per tant, contribuir a l'escalfament global [39]. Per altra banda, altres compostos com alguns hidrocarburs carbonítics com els aldehids o les cetonas estan involucrats en diversos processos fotoquímics i en la formació d'àcids [6]. Com ja és sabut, també cal destacar que els compostos orgànics volàtils sofrats (mercaptans, tioèsters, entre d'altres), així com altres VOCs com amines, clorofenols, aldehids o cetonas poden causar episodis d'olors que provoquen una problemàtica olfactiva en algunes atmosferes a causa de la seva elevada intensitat d'olor.

És per totes aquestes raons prèviament esmentades que, alguns d'aquests compostos estan regulats en diferents legislacions sobre la qualitat de l'aire. Per exemple, la USEPA ha inclòs varis VOCs a la llista de contaminants atmosfèrics perillós (*Hazardous Air Pollutants, HAP*) de la llei d'aire net (*Clean Air Act*), en la qual hi pertanyen 187 compostos tòxics dels quals recomanen la seva anàlisi i les emissions dels quals a l'aire s'haurien de reduir [40]. A més a més, en aquest sentit, la USEPA també ha creat el Compendi per a la Determinació de Compostos Orgànics Tòxics en l'Aire Exterior que inclou al voltant d'uns 70 VOCs susceptibles de ser analitzats [41].

Per altra banda, a Europa, les emissions de VOCs estan controlades per diverses normatives del Parlament Europeu i del Consell de la UE, com per exemple la Directiva UE 94/63/EC [42] que controla les emissions de VOCs resultants de l'emmagatzematge de petroli i de la seva distribució des de terminals fins a les estacions de servei i que ha sigut modificada per la Decisió UE 2018/853 [43] o com la Directiva UE 1999/13/EC [44] que limita les emissions de la suma de VOCs totals degudes a diverses activitats industrials relacionades amb l'ús de dissolvents orgànics. Aquesta última està transposada en l'àmbit espanyol en el Reial Decret RD117/2003 [45] el qual regula i imposa uns valors límit per

les emissions d'aquests compostos i a més obliga a reduir les emissions mitjançant l'aplicació d'algun sistema de reducció, com per exemple l'ús de productes amb un baix contingut o exempts de dissolvents, entre d'altres. Així doncs, actualment, i com també s'ha comentat en la secció anterior, la Directiva UE 2016/2284 [32] relativa a la reducció de les emissions nacionals determinats contaminants atmosfèrics que va derogar la Directiva UE 2001/81/EC [31] sobre sostres nacionals d'emissió de determinats contaminants atmosfèrics, estableix els compromisos de reducció d'emissions dels Estats membres per a les emissions atmosfèriques antropogèniques dels VOCs, entre d'altres, i imposa l'elaboració, adopció i aplicació de programes nacionals de control de la contaminació atmosfèrica i el seguiment de les emissions i els seus efectes, així com la presentació d'informació al respecte.

Per altra banda, la legislació en matèria d'immissions permet valorar l'estat de la qualitat de l'aire comparant els valors mesurats en els territoris amb els nivells de referència o els valors límit legislatius, així com també té la finalitat de prevenir, evitar o reduir els efectes adversos que presenten aquests contaminants per les persones que hi estan exposades i pel medi ambient. Per tant, la Directiva UE 96/62/EC [46] sobre l'avaluació i gestió de la qualitat de l'aire ambient inclou diversos contaminants atmosfèrics, entre ells el benzè, que hauran de tenir-se en compte a l'hora d'avaluar la qualitat de l'aire en diferents zones. Tot i això, en aquesta Directiva no estan establerts valors límit per aquests compostos en l'aire ambient i no va ser fins que va sorgir la Directiva UE 2000/69/EC [47] que es va establir un valor límit pel benzè de  $5 \mu\text{g m}^{-3}$  de mitjana durant un any civil per tal de protegir la salut humana. Aquestes Directives estan transposades a Espanya mitjançant el RD 1073/2002 [48] sobre l'avaluació i gestió de la qualitat de l'aire ambient en relació amb el SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, partícules en suspensió, plom, benzè i CO en la qual s'estableixen valors límits i llindars d'alerta per aquests compostos. A més a més, en el RD 1796/2003 [49] relatiu a l'ozó a l'aire ambient, a part d'establir la mesura de l'ozó i del NO<sub>2</sub>, recomana també la monitorització de 31 VOCs que poden participar en la seva formació, com per exemple els BTEX (benzè, toluè, etilbenzè i xilens) i els trimetilbenzens. Així doncs, actualment, d'acord amb la Directiva UE 2008/50/EC [23] relativa a la qualitat de l'aire ambient i una atmosfera més neta a Europa, l'únic VOC que es troba regulat a l'aire és el benzè ( $5 \mu\text{g m}^{-3}$ , 1 any civil), tot i que recomana la mesura de diversos VOCs precursores de l'ozó.

A mode d'exemple, d'entre els diferents VOCs precursores de l'ozó dels quals recomana la seva mesura la Directiva UE 2008/50/EC [23] s'hi troba l'1,3-butadiè, el qual es considera un dels contaminants tòxics de l'aire més significatius, així com també ho són els seus productes de degradació [50]. Com ja s'ha comentat anteriorment, aquest

compost està classificat com a cancerigen humà per la USEPA [51] i per la Comissió Europa sota la normativa REACH [52]. Tot i això, actualment, la seva concentració no està regulada a la UE, encara que sí que ho està al Regne Unit [53], a Nova Zelanda [54] i al Canadà [55], amb una mitjana anual màxima de  $2.25 \mu\text{g m}^{-3}$ . A més, el reglament canadenc també limita la mitjana de 24 h de 1,3-butadiè a  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ . Aquests fets fan que potser s'hagin de reconsiderar les normatives europees actuals per tal d'incloure regulacions sobre altres compostos, com també modificar els valors límit dels quals ja estan regulats per tal d'incrementar encara més la protecció sobre la qualitat de l'aire.

Com ja s'ha anat comentant al llarg d'aquesta introducció, la principal via d'exposició a la contaminació atmosfèrica i, per tant, a la majoria dels VOCs, és a través de la inhalació ja sigui en ambients interiors o exteriors. Tot i això, a més d'aquesta exposició, els VOCs també poden ser ingerits a través de l'aigua potable o bé poden ser absorbits a través de la pell [56]. Encara que la font d'exposició més rellevant és en ambients interiors degut a que els contaminants hi estan més concentrats i a que els humans hi passem la gran part del dia, existeix una àmplia bibliografia centrada en la presència i la determinació dels nivells de concentració dels VOCs atmosfèrics en mostres d'aire d'ambients exteriors. A més a més, com ja s'ha comentat, en alguns estats o països es duen a terme campanyes de monitorització per tal de tenir un control més exhaustiu d'aquests compostos i així poder saber les característiques del tipus de pol·lució i aportar informació per fer una caracterització més àmplia de la zona estudiada, així com també poder avaluar els diferents factors de risc als quals està exposada la població veïna.

D'aquesta manera, es considera que els VOCs són un paràmetre essencial per avaluar la qualitat de l'aire, i per tant, la presència d'aquests compostos ha estat àmpliament estudiada al llarg dels anys en diversos tipus de mostres de l'aire exterior, les quals pertanyen a diferents tipus de zones, com per exemple, urbanes, residencials, suburbanes, rurals, remotes, o bé industrials, per tal de supervisar-los i controlar-los i així com determinar-ne les seves fonts i comportaments. La majoria dels estudis estan enfocats en la determinació de diferents VOCs en zones industrials per tal de tenir una idea del tipus i quantitat de compostos que emeten les indústries, ja que com ja s'ha comentat, són una de les principals fonts d'emissió d'aquests contaminants atmosfèrics i, per tant, es poden relacionar els compostos detectats amb el tipus d'indústria propera [14,19,21,57,58]. De la mateixa manera, el seu estudi en mostres de zones urbanes o residencials també és bastant ampli, ja que els nivells trobats en aquestes zones poden estar influenciats per les possibles indústries veïnes o bé pel trànsit rodat o altres emissions procedents per exemple de les calefaccions domèstiques de la pròpia zona estudiada [6,9,59,60]. Pel que fa als estudis realitzats en zones rurals o remotes, aquests

se centren en la determinació dels nivells de VOCs biogènics degut al tipus d'origen, així com també en el seu comportament a l'atmosfera. Tot i això, existeixen també altres estudis duts a terme en aquestes zones per tal de comparar i avaluar les concentracions de VOCs trobades amb altres zones (urbanes, suburbanes o industrials) per tal de determinar les fonts d'origen potencials, així com per estudiar el transport d'aquests contaminants i els possibles processos de degradació que poden patir [61–64].

A continuació, a mode d'exemple, es discuteixen més en profunditat els resultats d'alguns estudis recents sobre la presència de VOCs en diferents ambients exteriors així com la possible relació que existeix amb la indústria propera. Kim et al. [65] van dur a terme un estudi molt complet sobre l'impacte de les activitats industrials a la major àrea industrial de Corea del Sud, determinant les concentracions dels VOCs a la zona industrial i a la residencial més propera. En aquest complex s'hi alberguen una gran quantitat d'indústries com per exemple de maquinària, petroli i productes químics, electròniques, cuir, transformació de metalls, medicaments i fabricació de productes de cauix. Aquest estudi mostra valors de concentració, en el pitjor dels casos, de fins a 20 vegades superiors a la zona industrial que a la zona urbana, sent el toluè, l'acetat d'etil, la 2-butanona, el 2-propanol, el tricloroetilè i els xilens els compostos que presentaven uns nivells més elevats. Aquests compostos estan estretament relacionats amb activitats industrials com les del tipus que es duen a terme a la zona, per exemple el toluè és àmpliament utilitzat com a dissolvent en la indústria manufacturera de productes químics, de cauix, automòbils i plàstics, així com el tricloroetilè ho és per eliminar greixos de les peces metàl·liques de la indústria electrònica i de maquinària. A més, coincideix que són els compostos amb més quantitat d'emissions i amb més nombre de fonts d'emissió en el mateix complex. Així doncs, aquests resultats mostren que les activitats industrials són la principal causa de contaminació tant de les zones industrials com de les residencials degut als processos de difusió i dispersió, tot i que la contribució d'emissions mòbils (vehicles) no es pot descartar del tot, ja que hi ha VOCs com el benzè o els trimetilbenzens que no mostraven diferències tan evidents entre les dues zones. A més a més, també van investigar l'estacionalitat d'aquestes concentracions. Generalment, les concentracions van ser més altes a l'hivern seguides de la tardor, mentre que la primavera i l'estiu no van exhibir cap patró consistent. Tot i que l'ús de combustibles de calefacció durant aquestes estacions contribueix a una major emissió de VOCs, sobretot de BTEX, altres compostos que no estan relacionats amb la crema de combustible com el tricloroetilè o el diclorometà, també van presentar concentracions més elevades a l'hivern. Els autors expliquen aquest fet degut a la influència de les condicions meteorològiques de la zona (inversió tèrmica), com ja s'ha comentat anteriorment, ja que l'atmosfera durant l'hivern tendeix a ser estable i desfavorable per la dispersió dels contaminants, ja que la velocitat

mitjana del vent és significativament inferior. En canvi, els nivells d'altres VOCs com el formaldehid es van incrementar a l'estiu (incidència solar), a causa de la seva formació secundària a l'atmosfera. A partir d'aquest estudi es mostra que independentment de l'estació de l'any, l'impacte de les fonts d'emissions estacionàries industrials pot ser molt més gran que la de les fonts mòbils, ja que les concentracions de la majoria dels VOCs eren similars al llarg del dia i, per tant, no segueix el patró diürn de les zones urbanes típiques. Finalment, els autors van avaluar el risc per a la salut associat a l'exposició dels VOCs, mostrant uns riscos acumulats de càncer superiors al nivell tolerable proposat per la USEPA ( $1 \cdot 10^{-4}$ ), sent de  $2.32 \cdot 10^{-4}$  en les zones industrials i de  $1.76 \cdot 10^{-4}$  en les zones residencials. El mateix succeeix pels riscos no cancerígens, la suma dels quocients de risc van ser de 22.0 i 9.46 per a les zones industrials i no industrials, respectivament, i ambdues van superar el líindar de 1 establert per la USEPA. Tot i que la magnitud del risc de càncer i de no càncer per a cada espècie diferia entre les zones industrials i les residencials, el rànquing global va ser similar per a les dues àrees. Així doncs, aquests resultats suggereixen que els VOCs emesos dels complexos industrials van ser dispersats o transportats cap a les zones residencials on poden ser inhalats pels residents.

Un altre exemple és a Calgary, el tercer municipi més gran del Canadà situat a la província més rica en petroli i gas natural d'Alberta, Bari et al. [66] van realitzar una anàlisi de distribució de les fonts d'emissió de VOCs, on els compostos més dominants van ser els alcans, seguits dels VOCs halogenats i els aromàtics. Aquest estudi també demostra i evidencia que el tipus de compostos detectats estan molt relacionats amb el tipus d'activitat propera, ja que es van identificar nou tipus diferents de fonts on les emissions industrials (41%), la combustió comercial/residencial (20%) i les emissions relacionades amb el trànsit (10-15%) van contribuir a aproximadament el 80% de la massa total de VOCs. Tot i això, l'avaluació del risc per a la salut va indicar que els riscos cancerígens pel benzè, tetraclorur de carboni i naftalè estaven per sobre del nivell acceptable d' $1 \cdot 10^{-6}$  però per sota del risc tolerable. En el mateix sentit, Liu et al. [67] van dur a terme una identificació de les principals fonts d'emissió de VOCs en una zona situada a la part baixa d'un parc industrial d'una zona de la Xina. Els xilens i amines, fenols i èsters van ser els principals VOCs determinats per a la producció de forja, material refractari i les indústries d'impressió d'aquest parc industrial, respectivament. En resum, les emissions de la piròlisi de les matèries primeres (per exemple, aglutinants i additius orgànics) consumides als tallers de producció van ser les principals fonts de VOCs. Per tant, la producció de forja va ser la principal font que aportava VOCs a l'atmosfera (56-64%), seguida de la producció de materials refractaris (22-26%) i la impressió (14-18%) del complex industrial estudiat.

Per altra banda, tot i que al llarg d'aquesta introducció s'ha pogut veure que els VOCs també poden estar presents en mostres d'aire interior, ja que a la bibliografia existeixen diversos estudis sobre la seva determinació i presència en aquest tipus de mostres, l'anàlisi d'aquestes no és objecte d'estudi de la present Tesi Doctoral, i per tant, no s'ha aprofundit en la seva explicació i discussió.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

### 1.1.2. Contaminants orgànics semivolàtils

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

Els compostos orgànics semivolàtils (SVOCs), com ja s'ha comentat anteriorment, són un grup menys abundant de contaminants atmosfèrics, els quals es caracteritzen per tenir un pes molecular més alt i una temperatura d'ebullició més elevada que en el cas dels VOCs. Aquest grup engloba diverses famílies de compostos orgànics que estan presents en l'atmosfera a molt baixes concentracions. Tot i estar presents a baixes concentracions, són d'interès i de preocupació, ja que es coneix que produeixen efectes negatius sobre la salut dels éssers humans. A diferència dels VOCs, aquest tipus de compostos es poden trobar tant a la fase vapor com adherits a la superfície del material particulat present a l'aire. Aquesta partició entre aquestes dues fases atmosfèriques depèn principalment de les característiques fisicoquímiques que presenta cada tipus de compost, com per exemple la pressió de vapor i el coeficient de partició octanol-aigua ( $K_{ow}$ ), així com el coeficient de partició octanol-aire ( $K_{oa}$ ) que se'n deriva [68]. Tot i això, s'ha observat en diferents estudis que també hi ha altres factors externs que poden influir en aquesta partició, com per exemple la temperatura ambient, la humitat relativa, la concentració de partícules a l'aire, entre d'altres.

En aquest sentit, exemples de SVOCs són els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), les dibenzodioxines i dibenzofurans policlorats (PCDDs i PCDFs), els bifenils i naftalens policlorats (PCBs i PCNs), els èters de difenil polibromats (PBDEs), els èsters de l'àcid ftàlic i de l'àcid fosfòric (PAEs i OPEs), entre molts altres, són exemples de famílies que pertanyen als SVOCs. Cal destacar que algunes d'aquestes famílies estan incloses en el grup dels anomenats contaminants orgànics persistents (POPs) i, per tant, des del 2001 estan incloses en el Conveni d'Estocolm que pretén eliminar o restringir la seva producció i ús [69]. Aquest tipus de contaminants presenten una baixa degradació, i per tant, romanen en el medi durant temps i juntament amb les corrents atmosfèriques, poden viatjar llargues distàncies sense patir cap canvi. A més a més, també són bioacumulables fet que fa que puguin estar presents en els teixits dels organismes contaminats en concentracions molt més elevades que les trobades en el medi. D'altra banda, algunes altres famílies de SVOCs estan incloses dins dels denominats productes químics d'elevat volum de producció (HPVCs), els quals són compostos químics que han sigut produïts o importats en quantitats superiors a 1.000 tones anuals en almenys un país membre europeu o de la Unió Europea, tal com ho defineix l'Organització per a la Cooperació i el Desenvolupament Econòmic (OECD) [70], així com en el posterior programa "*High Production Volume (HPV) Challenge*" de la USEPA [71]. Atès al fet que són compostos que s'utilitzen diàriament i, per tant, la seva producció és elevada així com ho és la probabilitat d'exposició a ells, l'any 1998 la OECD va iniciar un programa internacional que tenia com a objectiu avaluar els perills ecotoxicològics inherents associats per a la salut i el medi ambient d'aquests HPVCs. Aquest programa va comptar amb el suport del Consell

Internacional d'Associacions Químiques (ICCA) i es va dur a terme de forma cooperativa per la indústria química, incloent-hi més de 4.000 compostos.

Tot i l'elevat nombre de famílies de compostos que formen part d'aquest grup de contaminants atmosfèrics semivolàtils, aquest apartat es centrarà en la descripció dels estudiats en la present Tesi Doctoral, com per exemple: els derivats de la benzotiazola, benzotriazola i benzosulfonamida i diferents additius de plàstic, com els èsters de l'àcid ftàlic o de l'àcid fosfòric, entre d'altres. Es van triar aquests grups de contaminants, ja que poden estar presents a l'atmosfera del Camp de Tarragona a causa del tipus d'indústria propera, d'additius i processament de plàstics, així com també per la toxicitat que presenten cap a les persones. A més a més, la informació sobre alguns d'ells és escassa, ja que no han estat massa estudiats fins ara i, per tant, no es disposa de valors de concentració en mostres d'aire exterior.

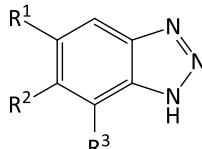
Tanmateix, la informació trobada a la bibliografia sobre la presència a l'atmosfera d'aquests compostos, els SVOCs, es troba disponible en format d'article de revisió el qual està en preparació per a la seva publicació i que està inclòs a la secció 1.1.3 de la present Tesi Doctoral.

#### **1.1.2.1. Derivats de la benzotiazola, benzotriazola i benzosulfonamida**

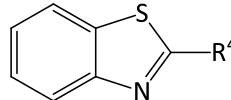
Els derivats de la benzotiazola (BTHs), benzotriazola (BTRs) i benzosulfonamida (BSAs) estan inclosos dins de la llista dels ja comentats productes químics d'elevat volum de producció (HPVCs) i, com ja s'ha esmentat anteriorment, són àmpliament utilitzats per a diverses aplicacions industrials així com en diferents productes d'ús quotidià. A la Figura 6 es mostren les estructures químiques, així com els números CAS i les abreviacions utilitzades per a les BTRs, BTHs i BSAs estudiades a la present Tesi Doctoral.

Les BTRs són substàncies heterocícliques que contenen una estructura bàsica de dos anells fusionats amb tres àtoms de nitrogen. Tot i presentar propietats àcid-base, els electrons del parell solitari també poden unir-se a compostos metà-lics, generalment el coure, formant compostos de coordinació estables els quals ofereixen propietats anticorrosives. Així doncs, degut a aquesta propietat, les BTRs s'utilitzen majoritàriament com a inhibidors de la corrosió en diversos líquids anticongelants per a aeronaus i automòbils, així com en sistemes de refrigeració industrial, així com en els detergents que utilitzem dia a dia com a protecció de la plata [72,73]. D'entre aquests compostos, els més emprats són la 1-H-benzotriazola (BTR) i una barreja de la 4-metil-1-H-benzotriazola (4TTR) i la 5-metil-1-H-benzotriazola (5TTR) anomenada tolitriazola. Per altra banda,

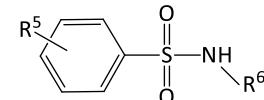
alguns dels derivats de la benzotriazola fenòlica són àmpliament utilitzats com a filtres UV en plàstics i altres materials polimèrics, els quals seran descrits en la secció 1.1.2.2. Additius de plàstic.



Benzotriazoles - BTRs



Benzotiazoles - BTHs



Benzosulfonamides - BSAs

Estructura	Nom	Acrònim	CAS
R¹, R², R³ = H	1-H-benzotriazola	BTR	95-14-7
R¹, R² = H, R³ = CH₃	4-metil-1-H-benzotriazola	4TTR	29878-31-7
R¹ = CH₃, R², R³ = H	5-metil-1-H-benzotriazola	5TTR	136-85-6
R¹, R² = CH₃, R³ = H	5,6-dimetil-1-H-benzotriazola	XTR	4184-79-6
R¹ = Cl, R², R³ = H	5-cloro-1-H-benzotriazola	CIBTR	94-97-3
R⁴ = H	1-H-benzotiazola	BT	95-16-9
R⁴ = NH₂	2-aminobenzotiazola	NH₂BT	136-95-8
R⁴ = Cl	2-clorobenzotiazola	CIBT	615-20-3
R⁴ = SCH₃	2-(metil-tio)-benzotiazola	MeSBT	615-22-5
R⁴ = OH	2-hidroxibenzotiazola	OHBT	934-34-9
R⁵, R⁶ = H	Benzosulfonamida	BSA	98-10-2
R⁵ = (orto)CH₃, R⁶ = H	orto-toluenesulfonamida	o-TSA	88-19-7
R⁵ = (para)CH₃, R⁶ = H	para-toluenesulfonamida	p-TSA	70-55-3
R⁵ = (para)CH₃, R⁶ = CH₃	N-metil-para-toluenesulfonamida	Me-p-TSA	640-61-9
R⁵ = (para)CH₃, R⁶ = CH₂CH₃	N-etil-para-toluenesulfonamida	Et-p-TSA	80-39-7
R⁵ = Br, R⁶ = H	4-bromobenzosulfonamida	BrBSA	701-34-8

**Figura 6.** Estructures, abreviacions i números CAS dels derivats de la benzotiazola, benzotriazola i benzosulfonamida estudiats en aquesta Tesi Doctoral.

Les BTHs són també compostos heterocíclics aromàtics constituïts per un anell de 1,3-tiazol fusionat amb un anell de benzè. La gran majoria dels seus derivats es formen per substitució del grup en posició 2, és a dir, en el carboni que hi ha entre els àtoms de nitrogen i sofre, i el qual és l'encarregat de proporcionar certes característiques i propietats. Tot i que els BTHs poden estar presents en compostos naturals com la vitamina B, pigments de plantes, enzims, entre d'altres, [74] els derivats d'origen antropogènic són compostos tèrmicament estables i són utilitzats en nombroses aplicacions com per exemple com a biocides en la fabricació de paper i cuir, com a fungicides i herbicides, com a fotosensibilitzadors en fotografia, estabilitzadors UV en

tèxtils, agents aromatitzants d'aliments i en diversos productes farmacèutics gràcies a les característiques bioquímiques que presenten [75]. A més, una de les seves principals aplicacions és en la indústria del cauixú, en la qual s'utilitzen com a acceleradors de la vulcanització. Entre els anys 2000 i 2010 la producció anual d'aquests derivats va ser d'aproximadament 38000 tones [76].

Les BSAs són compostos aromàtics que consten d'una estructura bàsica d'un anell de benzè amb un grup sulfonamida com a substituent. Els seus derivats es poden formar per l'addició d'un metil a l'anell benzènic obtenint així toluenesulfonamides o bé, afegint un grup químic al nitrogen de la sulfonamida. Aquest tipus de compostos són utilitzats en diferents aplicacions així com també es poden generar com a subproducte no desitjat en alguns processos de producció o com a producte de degradació d'altres compostos. Per exemple, algunes de les aplicacions de la benzosulfonamida (BSA) és el seu ús com a reactiu intermedi per a la síntesi de tints, pesticides o desinfectants. D'altra banda, la toluenesulfonamida s'utilitza per a la producció d'edulcorants, així com en esmalts i polidors d'ungles. Alguns d'ells també poden ser productes d'agents inhibidors de la corrosió i desinfectants.

Tal com s'ha comentat anteriorment, aquests compostos es troben dins el programa de HPVC de l'OECD i, per tant, s'esperen diversos riscs ecotoxicològics degut a les grans quantitats utilitzades. Tot i que les dades sobre la seva toxicologia són limitades, s'han demostrat diferents efectes adversos d'alguns d'aquests compostos. Per exemple, la BT presenta un risc elevat a una exposició suficient amb efectes tòxics sobre el fetge i el ronyó, així com un risc de malalties com ara dermatitis i irritació respiratòria [77,78]. Se sospita que la NH<sub>2</sub>BT produeix una toxicitat oral aguda i pot ser carcinogen i mutagènic, així com que és perjudicial per al sistema aquàtic i és també persistent en el medi ambient. Tanmateix, diverses BTHs han mostrat efectes tòxics en diferents estudis *in vivo* amb cultius de cèl·lules de peixos [79,80]. Pel que fa als BTRs, alguns estudis han informat que el BTR i el tolitriazol són fitotòxics. El comitè d'experts holandesos sobre estàndards ocupacionals va classificar el BTR com a presumpte cancerigen humà i es va reportar el seu potencial estrogenic en peixos marins [81]. La informació sobre la toxicitat de les BSAs és actualment més limitada, tot i això és classificada com a moderada, ja que la p-TSA és lleugerament tòxica per a les algues però no ho és per als peixos ni dàfries [82,83]. Tanmateix, s'ha observat que alguns d'aquests derivats presenten efectes neurotòxics en conills, mostrant una disfunció motora que depèn de la dosi a la qual estan exposats [84].

Ja que avui en dia s'utilitzen grans quantitats de nombrosos productes químics, l'elevada producció és doncs un indicador d'una alta exposició a aquests compostos, fet

que es confirma amb la seva detecció en mostres d'orina [85,86] i de teixit adipós dels éssers humans [87]. En aquest sentit, aquests grups de contaminants orgànics són fàcilment alliberats al medi i no són completament eliminats en els processos de tractament d'aigües residuals, per tant, no és estrany que la seva presència hagi sigut àmpliament estudiada en una gran varietat de matrius ambientals, com ara en diferents tipus d'aigües (aigües d'entrada i sortida de depuradora [88–90], aigües subterrànies [82,91], aigües superficials [92,93], aigua de l'aixeta [85,94]), marisc [95], fangs de depuradora i sediments [96,97], pols interior [98] i en mostres d'aire interior [72,75] i exterior [99,100] amb concentracions que van des de ppb a ppt (parts per trilió). També s'han trobat en altres tipus de matrius com ara en tèxtils i roba infantil [101] o en el cautxú utilitzat en els camps de gespa sintètica, parcs infantils o llambordes [77,102,103] a partir dels quals es poden alliberar a l'atmosfera mitjançant processos d'evaporació.

Així doncs, tot i la seva omnipresència i la possible exposició als humans mitjançant diferents vies com la ingestió, l'absorció dèrmica o la inhalació, només s'han regulat els nivells màxims permesos per la tolitriazola i el *p*-TSA en les directrius d'aigua potable d'Austràlia i Alemanya, sent de  $7 \text{ ng L}^{-1}$  [104] i  $300 \text{ ng L}^{-1}$  [105], respectivament. Per tant, és necessari aprofundir més en la caracterització d'aquests contaminants en els diferents compartiments del medi ambient (nivells, distribució, acumulació, etc.) per tal de tenir un idea més acurada de les dosis d'exposició a les quals estem sotmesos i mitjançant quin tipus de via d'entrada hi estem exposats, així com poder avaluar els riscos que suposen per a la salut humana, i així doncs, poder tenir una idea més global i completa sobre els diferents factors que afecten en el dia a dia.

### 1.1.2.2. Additius de plàstic

Tots els plàstics comercials contenen additius. Aquests additius són substàncies que s'incorporen als materials plàstics i que els doten de certes propietats pel que fa a resistència, adaptabilitat a factors externs o simplement en la seva estructura i/o característiques físiques. Existeixen molts tipus d'additius plàstics i el seu ús depèn dels requisits que el material final hagi de complir. Per exemple, un plàstic dissenyat per estar a l'interior no necessitarà additius contra els raigs UV, encara que possiblement en necessitarà contra la propagació de flama, com seria el cas d'un televisor.

- **Èsters de l'àcid ftàlic (PAEs)**

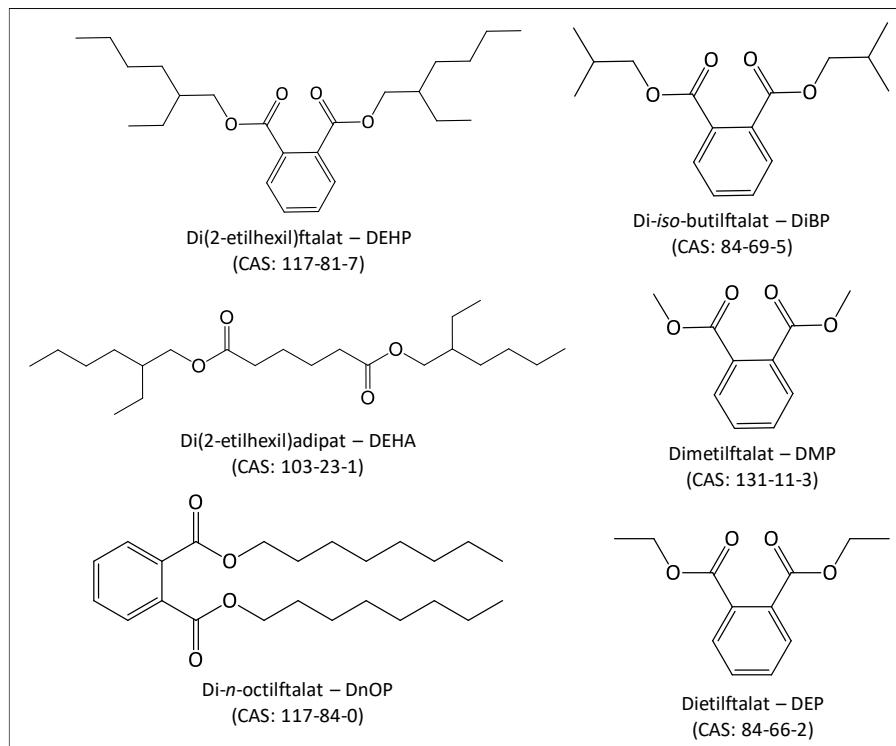
Els èsters de l'àcid ftàlic (PAEs), o altrement dits ftalats, són un grup de compostos químics molt àmpliament utilitzats en la indústria plàstica i en productes d'ús quotidià i

que s'empren principalment com a plastificants, és a dir, són substàncies que s'afegeixen a l'estructura principal dels plàstics per tal d'incrementar la seva flexibilitat. Aquest tipus de compostos orgànics provenen de la reacció química entre el 2-benzofurà-1,3-dione (anhíbrid ftàlic) amb l'alcohol apropiat, normalment d'entre 6 a 13 carbonis. Així doncs, la seva estructura consta de dos grups èsters alquílics, arílics o bé alquílic/arílic de l'àcid 1,2-benzenodicarboxílc (àcid ftàlic). Tot i que el seu origen és pràcticament antropogènic, cal destacar que alguns ftalats com el di-n-butilftalat (DnBP) o el di(2-ethylhexil)ftalat (DEHP) poden tenir un origen biògènic, ja que poden ser sintetitzats per les algues vermelles [106]. Són líquids incolors i inodors els quals tenen una baixa solubilitat en aigua i alta en olis. Estan classificats com a compostos semivolàtils, ja que presenten pressions de vapor lleugerament superiors als 0.01 kPa, depenent del seu pes molecular [106,107]. Actualment, la producció mundial de plàstic arriba als 150 milions de tones, arribant-se a consumir entre 6 i 8 milions de tones d'ftalas anualment. El consum europeu d'aquests compostos representa aproximadament 1 milió de tones [106].

Com s'ha comentat anteriorment, quan els ftalats s'addicionen als plàstics afavoreixen que les llargues molècules dels polímers, com el polivinil, llisquin les unes sobre les altres afavorint així l'extensibilitat, suavitat, mal-leabilitat i flexibilitat del producte final. A més a més, també poden ajudar a mantenir el color i la fragància de determinats productes així com el temps de vida d'alguns materials. El contingut dels ftalats en aquests materials i/o productes pot arribar fins al 10 – 60 % en pes. Les seves propietats fisicoquímiques depenen del grup carboxílic polar, excepte quan els radicals són molt petits, com seria el cas dels grups metil i etil [108]. Per exemple, els ftalats que presenten pesos moleculars més elevats com el di-*iso*-nonilftalat (DiNP), el butilbenzilftalat (BBzP) o el DEHP, s'utilitzen freqüentment com a additius en materials de policlorur de vinil (PVC), envasos d'aliments, joguines, entre d'altres. En aquest sentit, gairebé el 80% dels ftalats produïts són utilitzats amb aquest propòsit. En canvi els ftalats de menor pes molecular com el dietilftalat (DEP), el dimetilftalat (DMP) o el di-*iso*-butilftalat (DiBP) són utilitzats com a dissolvents industrials, fixadors de fragàncies en perfums, productes farmacèutics, materials insecticides, en cosmètics com l'esmalt d'ungles i altres productes per a la pell [108]. També s'utilitzen amb freqüència en adhesius, massilles, pigments de pintura, dispositius mèdics com els catèters intravenosos, entre molts d'altres productes. D'entre els diversos tipus d'ftalats més utilitzats, a la Figura 7 es mostren les estructures químiques dels estudiats en la present Tesi Doctoral, així com un altre tipus de plastificant àmpliament utilitzat que és el di(2-ethylhexil) adipat (DEHA).

Com s'ha vist fins ara, els diferents usos que presenten aquest tipus de compostos fan que siguin un dels grups de substàncies químiques amb un nivell més elevat de producció

a escala mundial. Per tant, tenint en compte l'omnipresència dels plàstics en el món actual, és ben certa la coneguda frase que els ftalats estan per totes parts, essent considerats contaminants universals. Aquest fet, juntament amb el fet que no estan lligats químicament als productes on hi són presents fa que puguin ser alliberats al medi i per tant que la totalitat de la població hi pugui estar exposada d'alguna forma. Així doncs, en aquest sentit, aquests contaminants han sigut trobats en diferents tipus de mostres mediambientals, com per exemple en sediments, llots, a l'aire interior o exterior, aigües residuals o de riu, en peixos i marisc, a la pols interior o exterior, etc. [109–112].



**Figura 7.** Estructures, abreviacions i números CAS dels ftalats estudiats en aquesta Tesi Doctoral.

En línia amb el que s'ha comentat anteriorment, alguns d'aquests compostos poden presentar diferents efectes adversos sobre la salut dels humans que hi estan exposats [113]. Per exemple, diversos estudis epidemiològics han demostrat que afecten els sistemes endocrí (són disruptors endocrins) i immunològic, incloent la disminució dels nivells d'hormones reproductives en homes adults, un desenvolupament prematur de la mama (pubertat), trastorns metabòlics, endometriosis, la disminució de la qualitat de

l'esperma i la reducció de la distància anogenital dels lactants [107,108,114–116]. Així doncs, un dels efectes més significatius dels ftalats és en termes del desenvolupament fetal i anomalies reproductives i es coneix amb el nom del “síndrome dels ftalats”. També s'ha observat que la seva presència en el medi està associada a diferents malalties del sistema respiratori, com per exemple l'asma, i una incidència més alta d'al-lèrgies. A més a més, també poden deteriorar la funció del sistema nerviós. Per aquest motiu, juntament amb la seva detecció ubiqua en el medi, ha fet que la USEPA, així com la Unió Europea, hagi classificat 8 congèneres dels ftalats com a contaminants prioritaris, els quals són: el dibutilftalat (DBP), di-n-pentilftalat (DnPP), di-n-octilftalat (DnOP), di-iso-deciftalat (DiDP), DiBP, DEHP, BBzP i DiNP, sent el DEHP i el BBzP classificats com a possibles i probables carcinògens [117,118]. Encara que actualment no es disposen de valors màxims establerts d'aquests compostos en l'aire, la USEPA ha establert concentracions màximes permeses de  $6 \mu\text{g L}^{-1}$  i  $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$  per al DEHP i DEHA en aigua, respectivament. Per altra banda, degut als efectes sobre els nens i la seva elevada exposició, la Directiva 2005/84/CE del Parlament Europeu i el Consell de la Unió Europea ha establert uns nivells màxims referent a l'ús d'alguns ftalats en joguines i articles de puericultura [119].

Com ja s'ha comentat, els éssers humans estan exposats diàriament als ftalats ja que aquests poden arribar a les persones i entrar en el cos humà a través de diverses vies, ja sigui mitjançant la ingestió de menjar o beure contaminat o bé de pols, per inhalació en ambients interiors o exteriors on aquests compostos hi siguin presents o bé a través de l'absorció dèrmica per haver estat en contacte amb productes que els contenen [116]. Un cop els ftalats han entrat al cos, independentment de la via d'exposició, aquests són ràpidament metabolitzats, és a dir, s'hidrolitzen a les seves formes monoester, que consisteixen en un àcid carboxílic funcional reactiu lliure i un grup èster. En el cas dels compostos de baix pes molecular, el seu metabolisme acaba amb la forma monoester hidrolítica. En canvi, en els ftalats de major pes molecular el metabolisme continua amb la transformació a productes oxidatius que provenen de l'oxidació de la cadena alquil i són més hidròfils. Tant els monoesters com els metabòlits oxidatius poden ser excretats directament a través de l'orina, o bé poden conjugar-se amb l'àcid  $\alpha$ -D-glucurònic augmentant així la solubilitat en aigua i, per tant, augmentant l'excreció urinària. D'aquesta manera s'eliminen una gran part dels ftalats que entren al cos humà, tot i això, existeix una fracció que roman dins i que pot comportar els diversos efectes nocius esmentats anteriorment [120,121]. En aquesta línia, diversos estudis de biomonitorització han confirmat aquesta exposició detectant diferents tipus d'ftalats en el sèrum sanguini, així com els seus metabòlits en orina humana, esperma i llet materna [116].

En aquest sentit, per exemple, la dieta és una de les majors fonts d'exposició als ftalats d'elevat pes molecular, especialment el DEHP, ja que estan presents en la majoria de plàstics dels envasos per a aliments [112,122,123]. Per altra banda, les rutes d'exposició més susceptibles pels ftalats de menor pes molecular, com el DEP, és mitjançant la inhalació i el contacte dèrmic a través dels cosmètics i productes per a la cura personal [124]. Tot i això, diversos estudis han reportat concentracions relativament elevades d'aquests ftalats, així com d'altres, en mostres d'aire tant interior com exterior, sent així també la inhalació una ruta d'exposició a aquests contaminants a tenir en compte [106–108,125,126]. A més, aquesta exposició als ftalats també ve influenciada pels temps de vida mitjana que presenten (diversos dies) i, per tant, per la capacitat que tenen de romandre al medi durant períodes llargs de temps i poder ser traslladats a llargues distàncies [106].

Per tant, com s'ha comentat anteriorment, degut a les seves característiques fisicoquímiques, aquests compostos poden trobar-se tant a la fase vapor com adherits a la fase particulada de l'aire, sent més estudiats en la darrera matriu. Diversos autors han indicat la presència de diferents tipus d'ftalats tant a la fracció particulada de l'aire interior com de l'exterior, destacant que les concentracions trobades en els ambients interiors eren més elevades que en els exteriors [125,127]. Tot i haver estat menys estudiats a la fase gasosa, Tienpont et al. [128] també van observar que es trobaven majors concentracions en mostres interiors que en exteriors. Tots aquests estudis demostren que, independentment del tipus de mostra d'aire, els compostos que acostumen a trobar-se a concentracions més elevades són el DBP, el DEHP, el DiBP, el DnBP i el DEP, sent el DEHP el contaminant més abundant i freqüent.

Així doncs, degut a la gran quantitat de fonts que poden alliberar aquest tipus de compostos i la seva ubiqüïtat, així com els diversos efectes adversos que poden causar sobre la salut dels humans i els animals, és interessant conèixer els nivells als quals es troben en el medi atmosfèric, així com també realitzar estudis posteriors per tal d'estimar l'exposició als ftalats i avaluar el risc que suposa la seva inhalació per part de la població en general.

- **Èsters de l'àcid fosfòric (OPEs)**

Els èsters de l'àcid fosfòric o organofosfats són un grup de compostos orgànics que deriven de l'àcid fosfòric i presenten una estructura general  $(RO)_3P(=O)$  a la qual s'han afegit cadenes de tipus alquíliques, halogenades o aríliques, obtenint per exemple el tributilfosfat (TBP), el tri(2-cloroetil)fosfat (TCEP) o bé el trifenilfosfat (TPP),

respectivament. Així doncs, aquests compostos també són coneguts com a trièsters de l'àcid fosfòric i són sintetitzats mitjançant l'alcohòlisi de l'oxiclorur de fòsfor amb l'alcohol corresponent. A la Figura 8 es mostren les estructures químiques dels organofosfats estudiats en aquesta Tesi Doctoral.

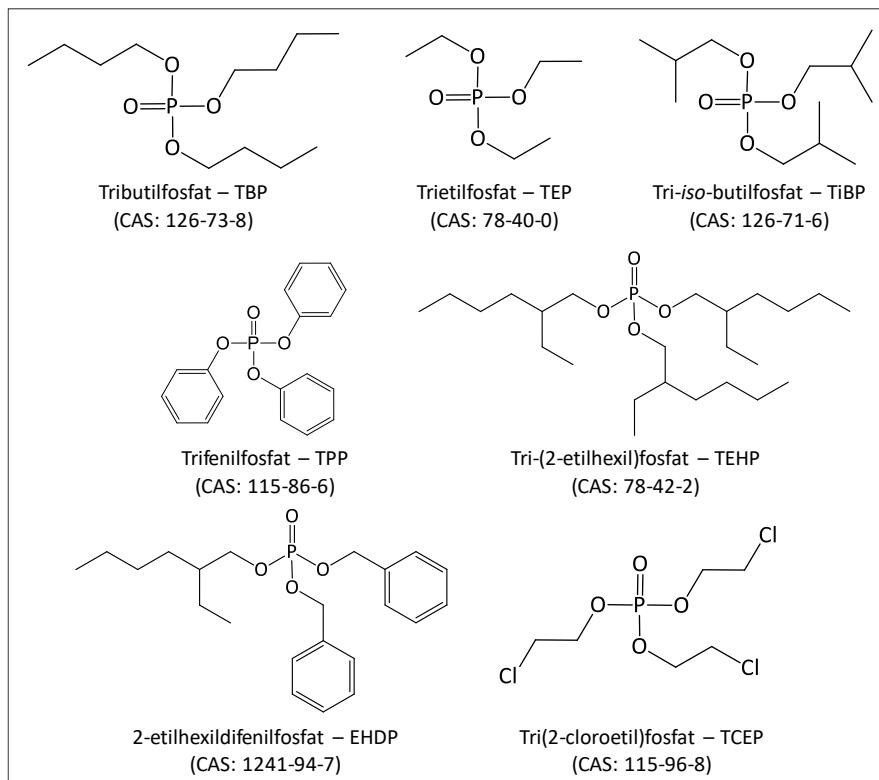


Figura 8. Estructures, abreviacions i números CAS dels organofosfats estudiats en aquesta Tesi Doctoral.

Els organofosfats tenen una gran importància tecnològica com a agents ignífugs, o altrament dit retardants de flama, i com a plastificants en una gran varietat d'usos industrials per tal de millorar les propietats físiques del producte final. En els darrers anys, a causa de la restricció global d'alguns dels congèneres dels PBDEs a causa de la seva persistència, bioacumulació i toxicitat, l'ús dels organofosfats com a alternativa a aquests ha augmentat notablement en tot el món [129]. L'any 2013 es va estimar que la demanda del mercat per aquests compostos va ser de 620 quilotonnes, representant el 30% dels retardants de flama produïts a escala mundial [114]. Aquest tipus de compostos són utilitzats en una àmplia gamma de productes d'ús quotidià, domèstics i en materials de

construcció per tal de prevenir i/o minimitzar els riscos d'incendis, especialment els organofosfats clorats, com ara en materials tèxtils de tapisseria (sofàs, matalassos, etc.) i en escumes de poliuretà (PUF) de mobles o coixins, així com en plaques d'aïllament tèrmic, en equips electrònics i elèctrics, en revestiments i pintures, en agents antifumants i en fluids hidràulics, entre moltes altres aplicacions [130,131]. Els organofosfats no clorats, com el TEP, el TBP i el tri(2-etilhexil)fosfat (TEHP), s'utilitzen predominantment com a plastificants en polímers, gomes, plàstic i resines viníliques, així com additius en vernissos, formigó i cola o com a lubricants en fluids hidràulics [132].

Igual que en el cas dels ftalats, els organofosfats també estan lligats físicament a les matrius polimèriques en comptes d'estar-ho químicament i, per tant, poden ser alliberats fàcilment al medi a través de l'abrusió, la dissolució i la volatilització, directa i/o indirectament durant la seva fabricació, ús o eliminació [114]. Així doncs, no és sorprenent que aquests compostos acabin sent detectats en diverses matrius mediambientals, com per exemple en aigües residuals i superficials, en sediments, fangs de depuradora, en la pols de carretera o d'ambients interiors o en l'aire ambient i d'espais tancats [133,134]. A més a més, també han estat detectats en altres tipus de matrius per al consum humà com per exemple en aigües embotellades o en peixos [134,135]. En aquest sentit, l'exposició humana a aquests productes químics és inevitable i un nombre creixent d'estudis els ha detectat en diferents mostres biològiques, com en orina, als palmells de les mans, al sèrum o a la llet materna, fent evident l'exposició que pateixen els humans a aquests compostos en tot el món [129,136,137].

Tot i que els efectes de l'exposició a aquest tipus de retardants de flama no han estat tan estudiats com en el cas dels compostos polibromats, estudis recents han reportat que aquest tipus de contaminants poden presentar diferents efectes adversos sobre la salut humana i els ecosistemes del medi ambient (especialment en la biota) [138]. S'ha observat en estudis experimentals que els organofosfats alteren les funcions habituals dels sistemes endocrí i reproductiu i el desenvolupament del sistema nerviós, així com també poden causar una anormalitat hepàtica i de conducta [131]. També poden causar canvis en l'homeòstasi dels esfingolípids, alterar els nivells d'hormones de les tiroïdes i una qualitat de l'esperma més pobra en homes [130]. A més a més, molts d'ells presenten possibles propietats cancerígenes i mutagèniques [129,131]. Per exemple, aquests estudis epidemiològics suggereixen que els organofosfats clorats són particularment preocupants perquè després de la seva ingestió, el TCEP pot causar danys al ronyó, al fetge i al cervell i és potencialment cancerigen [139], mentre que el tri(1,3-dicloro-2-propil)fosfat (TDCPP) s'ha identificat com a mutagènic [114,136]. També s'ha observat que la presència al cos d'aquests compostos juntament amb altres organofosfats no

clorats com el TBP i el TPP està associada amb un elevat estrès oxidatiu de l'ADN [130]. A més a més, aquests també són potencialment neurotòxics i poden causar asma i rinitis al·lèrgica, així com presentar efectes cancerígens [132]. Així doncs, tenint en compte la toxicitat d'aquests compostos, l'Agència Danesa de Protecció ambiental ha mostrat certa preocupació per la presència d'aquests en productes infantils [134], i per aquesta raó la Comissió Europea ha adoptat valors màxims específics per a la seva presència en joguines, els quals arriben a  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  [140]. D'aquesta manera, recentment, diverses organitzacions mediambientals han presentat una petició a la USEPA que requereix més proves per tal d'avaluar si presenten un risc important per a la salut o el medi ambient a causa de la seva toxicitat i persistència [134]. Tot i això, malgrat les recomanacions de l'OMS pel que fa als seus efectes negatius cal destacar que fins a hores d'ara no existeix cap normativa que estableixi uns nivells recomanables per sobre dels quals no s'haurien de ser trobats ni a l'atmosfera ni a l'aigua.

Així doncs, considerant la ubiqüïtat dels organofosfats en l'entorn i l'exposició inevitable de les persones en la seva vida quotidiana a través del contacte amb la pell, la ingestió de pols, la inhalació i/o la ingesta dietètica, juntament amb els efectes adversos que presenten, es fa important avaluar aquesta exposició així com valorar els riscos que poden causar en els humans. Per tant, com ja s'ha esmentat anteriorment, i d'acord amb les seves propietats fisicoquímiques, en funció de les condicions de temperatura i pressió, aquests compostos poden ser capaços de migrar des dels productes o materials en els quals es troben i, per tant, arribar al medi aeri i acabar sent inhalats pels humans.

La majoria dels estudis que determinen aquests compostos ho fan en mostres d'ambients interiors, ja que són més vulnerables per l'elevada presència de productes que els contenen, generalment en la pols i/o l'aire de diferents apartaments, escoles, llocs de treball o, fins i tot, en cotxes [141–148]. Tanmateix, diversos autors han demostrat la presència d'aquests compostos en ambients exteriors, tot i que en menors concentracions que en mostres interiors, com era d'esperar [115,133,149]. Per exemple, Zhou et al. [132] van determinar 9 organofosfats en diferents mostres interiors i exteriors de la zona de Frankfurt (Alemanya) i van trobar concentracions mitjanes per la suma de tots els compostos 10 vegades més grans en les mostres interiors ( $82 \text{ ng m}^{-3}$ ) que en les exteriors ( $8 \text{ ng m}^{-3}$ ), sent les concentracions de TiBP, TCEP i tri(2-cloroisopropil)fosfat (TCPP) les més elevades en els dos tipus de mostres. Degut a la naturalesa semivolàtil d'aquest tipus de compostos, es troben majoritàriament a la fracció particulada de l'aire, arribant a absorbir-se més del 95% a les partícules atmosfèriques i no ser detectats en la fase gasosa de l'aire [150,151]. Malgrat això, altres autors han observat que, per alguns compostos, aquest coeficient de partició pot variar depenent d'alguns factors com la

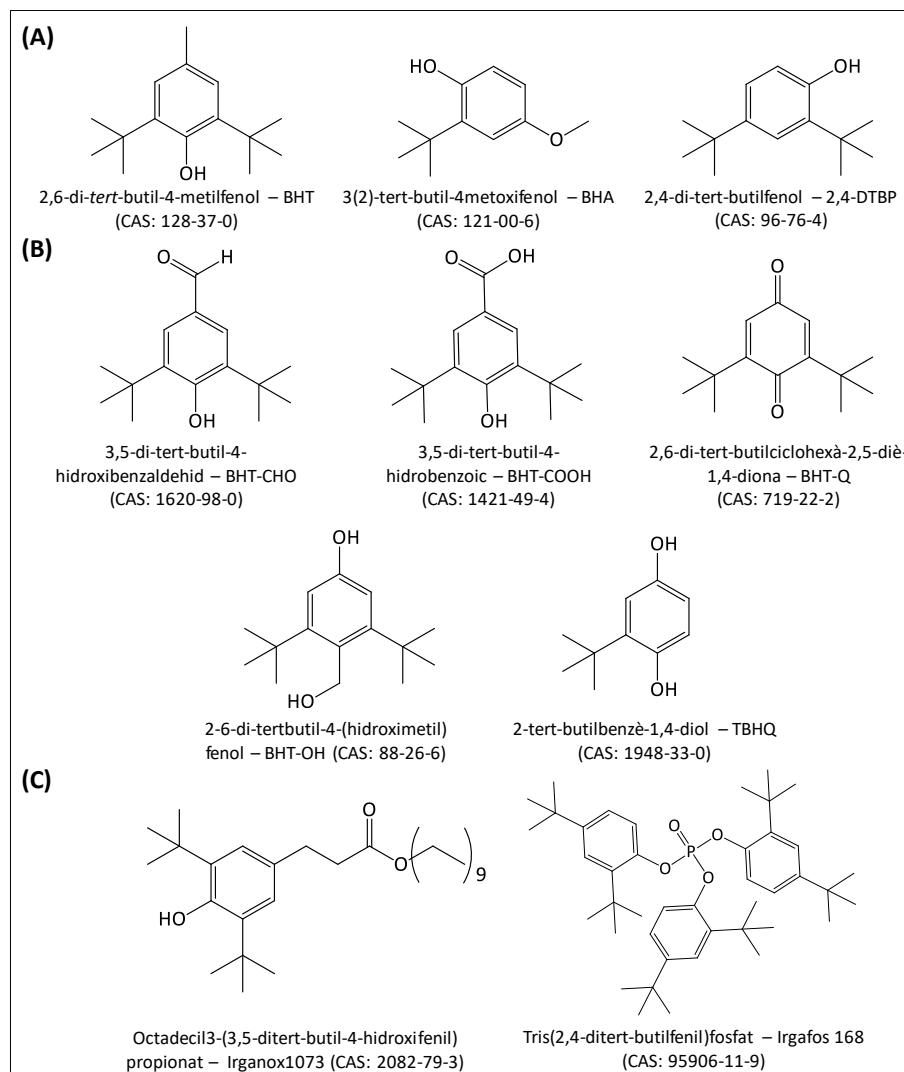
temperatura, la humitat, la radiació solar, entre d'altres [152]. Així doncs, aquests compostos també han sigut estudiats tant en la fase gasosa d'ambients interiors [153] com d'ambients exteriors [132] encara que en menor mesura. Finalment, cal destacar que les concentracions trobades per aquests compostos, tot i ser relativament baixes, varien segons la zona geogràfica estudiada, la zona del mostreig (urbana, industrial, etc.) i el tipus de mostra (interior o exterior), trobant-se des de nivells de  $\text{pg m}^{-3}$  a  $\text{ng m}^{-3}$ .

Així doncs, tot i que existeixen pocs estudis a la bibliografia referents a la determinació dels organofosfats en mostres d'aire exterior, cada cop està prenent més força degut a la seva evident presència i als diversos efectes nocius que se'n coneixen, per tant, és interessant conèixer els nivells en els quals es troben a l'atmosfera per tal de poder avaluar posteriorment l'exposició i el risc pels humans.

- **Antioxidants fenòlics i aromàtics i estabilitzadors UV (Tinuvins)**

Els antioxidants fenòlics i aromàtics i els estabilitzadors UV, altrament dits Tinuvins, són un tipus d'additius que s'anomenen estabilitzants i formen part dels anomenats HPVCs. La seva funció principal és exercir una acció sobre el procés de degradació del material desencadenat per l'acció de factors externs, com per exemple l'acció de la llum (radiació i calor), l'oxigen atmosfèric, etc. És a dir, eviten que el material es deteriori i que acabi perdent les seves propietats fisicoquímiques així com les propietats mecàniques, la tensió de ruptura, que aparegui rugositat a la superfície, decoloració, entre d'altres. A la Figura 9 es mostren les estructures químiques dels diferents AAs i PAs estudiats en la present Tesi Doctoral, així com els seus productes de transformació (TPs).

Els antioxidants són un tipus d'additius la funció dels quals és interrompre el procés de degradació degut a l'oxidació com a resultat dels diferents factors externs prèviament comentats. Les reaccions d'oxidació comencen amb la formació de radicals lliures que en presència d'oxigen formen peròxids que acaben trencant les cadenes i, per tant, degradant el material. Dependent de l'estructura química de l'antioxidant, el seu mecanisme d'actuació és diferent. Per exemple, els antioxidants primaris presenten grups -NH o -OH reactius, impeditos estericament i estabilitzats per anells benzènics que reaccionen ràpidament amb els radicals peròxids ( $\text{ROO}\cdot$ ) captant els electrons i sent estabilitzats per l'anell benzènic, donant lloc a espècies no reactives. D'entre aquest tipus d'antioxidants fenòlics sintètics (PAs), els més emprats són el 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT), el 3(2)-tert-butil-4-metoxifenol (BHA) i el tert-butil-hidroxi-quinona (TBHQ) i són àmpliament utilitzats per evitar la degradació de greixos i perllongar la vida útil de molts productes de consum, inclosos els aliments, biodièsel, plàstics, cosmètics,



**Figura 9.** Estructures, abreviacions i números CAS dels antioxidant s fenòlics (A) i els seus TP s (B) i dels antioxidant s aromàtic s (C) estudiats en aquesta Tesi Doctoral.

pintures, entre d'altres [154–156]. En aquest sentit, posteriorment van començar a ser utilitzats en la fabricació de polímers un altre tipus de PAs amb un pes molecular més elevat amb l'objectiu de prevenir i/o minimitzar la migració dels PAs prèviament descrits degut al seu menor pes molecular. D'entre aquest tipus, els més emprats són els de tipus Irganox® i, per tant, són dels més produïts a escala global [157]. Per altra banda, hi ha els antioxidant s secundaris que són emprats, generalment, en combinació amb els primaris. Aquests són principalment compostos organofosforats o tio-èsters, sent els de tipus

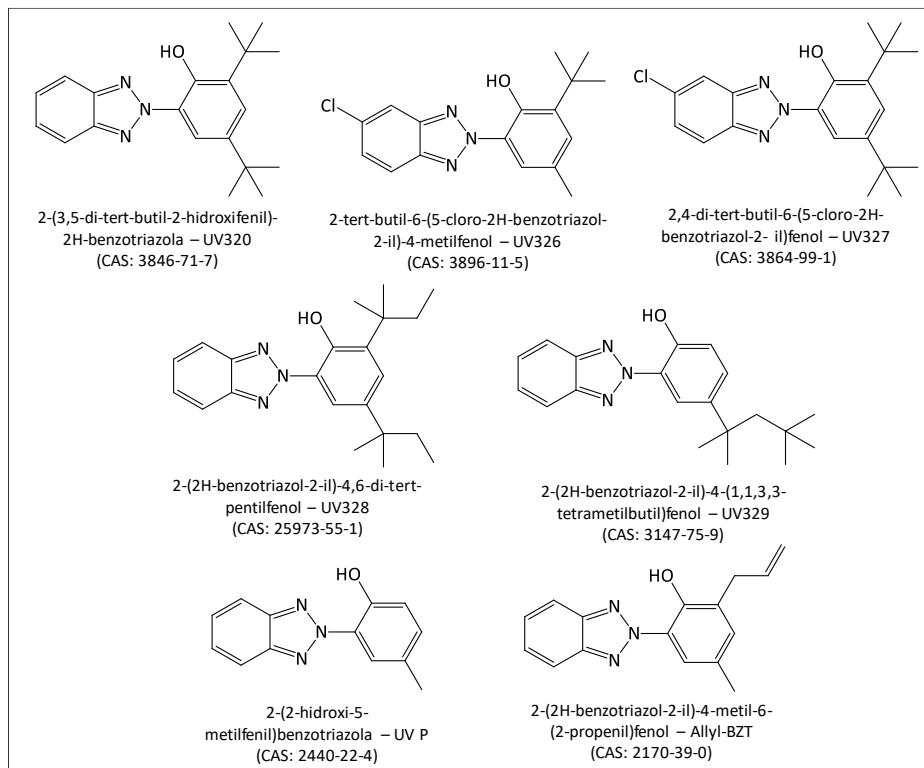
Irgafos® els més utilitzats. Aquests compostos reaccionen amb els hidroperòxids presents al material, descomponent-los en productes que no són radicals lliures i, per tant, no són reactius i estables. L'Irgafos 168 i l'Irganox 1076 són dos dels compostos més fabricats i/o importats a l'àrea Econòmica Europea (EEA), sent superior a les 100.000 tones anuals [158].

Per altra banda, els estabilitzants UV són generalment utilitzats conjuntament amb els antioxidants. L'energia de la radiació UV del sol pot ser suficientment forta com per produir la ruptura dels enllaços covalents dels polímers i així donar lloc a una pèrdua de propietats amb l'engroguiment de la seva superfície. Així doncs, la funció d'aquests estabilitzadors és absorbir l'energia a una longitud d'ona que resultaria perjudicial per al polímer i la remeten a una longitud d'ona diferent evitant així el deteriorament d'aquest. Entre els diferents tipus, els estabilitzadors UV de benzotriazola, també coneguts com a Tinuvins, són una de les famílies més importants d'aquest tipus d'additius. Com ja s'ha comentat anteriorment, aquesta família de compostos es produeixen en grans volums i són utilitzats en diferents aplicacions, com per exemple materials de construcció, components polimèrics d'automòbils, ceres, pel·lícules, vernissos, sabates, productes cosmètics i alguns materials esportius per evitar les reaccions d'engroguiment i degradació per la radiació UV [159]. A la Figura 10 es mostren les estructures químiques dels diferents tipus de Tinuvins seleccionats per al seu estudi en la present Tesi Doctoral.

L'interès en els darrers anys per aquests grups de compostos orgànics sorgeix degut al seu elevat ús en diferents processos industrials i productes i/o materials ubics i d'ús quotidià, fet que fa evident l'exposició humana a aquests compostos. D'aquesta manera, diversos estudis confirmen que aquests tipus d'additius són introduïts al medi ambient, ja que s'ha informat de la seva presència en diferents compartiments mediambientals com en aigües superficials i subterrànies [159,160], aigües d'entrada i sortida de les plantes de tractament d'aigües residuals (EDAR) [161,162], en mol·luscs [163], en llots i sediments [164–166], així com en la pols d'ambients interiors i exteriors [154,156,167] amb concentracions que van des de ppt fins a parts per milió (ppm). També s'ha detectat la seva presència en diferents tipus d'aliments i begudes [168,169], ja que aquests contaminants poden migrar dels materials de conservació i envasat emprats [170,171]. Per tant, i com s'ha comentat anteriorment, l'exposició humana a aquests contaminants mitjançant la ingestió d'aliments o de la pols o bé per contacte dèrmic és obvia, fet que és confirmat per la detecció d'aquests compostos en diferents mostres biològiques com l'orina, el sèrum sanguini o en les unges dels éssers humans [172–175]. Tanmateix, la inhalació és una altra possible via mitjançant la qual els humans hi poden estar exposats, tot i que fins al moment ha sigut poc estudiada. Fins on sabem, actualment a la bibliografia

**46.1 Introducció**

existeixen només dos estudis referents a la detecció d'alguns d'aquests compostos en mostres gasoses d'aire interior [176] i en les partícules de l'aire exterior [177]. Tot i això, a causa dels moderats pesos moleculars que presenten, els  $K_{ow}$  i les baixes pressions de vapor d'alguns d'aquests compostos, s'espera que estiguin associats principalment a les partícules en suspensió de l'aire.



**Figura 10.** Estructures, abreviacions i números CAS dels Tinuvins estudiats en aquesta Tesi Doctoral.

Així doncs, per totes aquestes raons prèviament esmentades, juntament amb els diferents efectes tòxics reportats per aquests grups de contaminants d'interès emergent, és cada vegada més elevada la preocupació per determinar la seva presència en l'atmosfera. En aquest sentit, per exemple, alguns dels efectes tòxics reportats tenen a veure amb el contacte directe amb materials tractats amb Tinuvins el qual pot produir efectes com la dermatitis i irritació de la pell [159,178]. A més a més, les dades sobre la bioacumulació dels Tinuvins en aus i organismes aquàtics [179] suggereixen que una contínua exposició pot conduir a elevades concentracions al cos humà [180]. Els perfils toxicològics crònics dels Tinuvins demostren efectes tòxics en el fetge, ronyó, tiroides,

melsa, sang i sistema reproductor de gossos i rates, així com estudis *in-vitro* i *in-vivo* previs van indicar que alguns poden ser potencialment disruptors endocrins [181]. Pel que fa als riscos ecotoxicològics dels antioxidants, les dades sobre aquests són bastants escasses, tot i això algunes proves de laboratori amb animals han demostrat que, a dosis elevades, el BHT pot actuar com a agent cancerigen [182], així com també s'ha observat que el BHA és un promotor tumoral, un disruptor endocrí i presenta propietats cancerígenes [183]. També s'han realitzat estudis toxicològics de dosificació oral subcrònica dels antioxidants d'elevat pes molecular, com l'Irganox 1076, i s'ha demostrat que pot causar hipertròfia hepatocítica centrilobular a les rates i augmentar el pes hepàtic, l'activitat transaminasa i el colesterol [184]. A més, alguns antioxidants poden causar reaccions al·lèrgiques com l'asma i la urticària [185]. D'aquesta manera, l'Agència Europea de Productes Químics (REACH) ha informat que alguns dels compostos estudiats en la present Tesi Doctoral com el BHT, el Tinuvin 320 o el 328 poden presentar efectes tòxics sobre la salut humana i el medi ambient. En aquest sentit, cal prestar atenció als productes de degradació (TPs) d'aquests antioxidants, ja que també presenten un risc per a la salut humana i ambiental [164,166]. Diferents estudis epidemiològics demostren que generen peròxids en ratolins i rates i poden induir danys a l'ADN cel·lular, així com també tenen la capacitat de ser iniciadors del càncer [186,187]. Aquests TPs es poden formar a través de diferents reaccions i mecanismes en els diferents medis [188], així doncs, aquests compostos també poden estar presents a l'atmosfera i per tant, ser susceptibles d'acabar sent inhalats pels éssers humans.

Per tant, en aquest sentit, és interessant avaluar les concentracions d'aquests tipus d'additius de plàstic a l'atmosfera, ja que fins al moment han sigut poc estudiats. Així com també és interessant per tal de poder conèixer l'origen, distribució, acumulació i els nivells en els quals són trobats en diferents indrets i així poder dur a terme una evaluació de l'exposició i, per tant, el risc que pateixen els éssers humans al respirar aquests grups de contaminants atmosfèrics.

Com ja s'ha comentat anteriorment, a la següent secció es mostra un article de revisió centrat en la presència dels compostos prèviament descrits, així com d'altres SVOCs detectats en la matèria particulada de l'aire exterior de mostres preses properes a diferents zones industrialitzades.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

*1.1.3. Occurrence of organic contaminants bonded to the particulate matter from outdoor air influenced by industrial activities*

(Article en procés de publicació)

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

## **1.2. Determinació de contaminants orgànics en mostres d'aire**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

Com s'ha explicat anteriorment, els compostos orgànics són omnipresents en el medi atmosfèric i, per tant, la seva determinació és un tema de creixent preocupació degut als efectes que provoquen en el medi ambient, així com sobre la salut dels humans. En aquest sentit, l'atmosfera està formada per una mescla de gasos, líquids i partícules en suspensió i els contaminants que hi estan presents poden estar distribuïts en totes aquestes diferents fases. Aquestes fases estan sotmeses a un seguit de canvis continus, sent així l'atmosfera, una matriu complexa i heterogènia. Els canvis poden ser deguts a diversos factors, com per exemple les possibles condicions meteorològiques (temperatura, radiació solar, velocitat i direcció predominant del vent, humitat, pressió, pluja, entre d'altres), els processos de difusió i les diferents propietats fisicoquímiques intrínseques de cada compost, tal com la volatilitat o la reactivitat [189]. Això doncs, comporta una dificultat afegida en el mostreig dels contaminants presents en el medi atmosfèric fent, generalment, de la seva anàlisi un procés laboriós que consta de diferents etapes. A més a més, cal tenir en compte els baixos nivells de concentració en els quals es poden trobar aquest tipus de compostos orgànics, arribant a nivells de  $\text{pg m}^{-3}$ . Per tant, es plantegen dos reptes principals a resoldre pels mètodes analítics per determinar aquests contaminants orgànics: la complexitat de la mostra i les baixes concentracions en les quals es troben els compostos. És a dir, en primer lloc, han de tenir la capacitat de poder-los determinar sense que els altres components de la matriu interfereixin en la determinació. I en segon lloc, la necessitat d'emprar mètodes d'extracció i preconcentració previs a l'anàlisi cromatogràfica, ja que en la majoria dels casos les mostres atmosfèriques no es poden analitzar directament degut a les petites concentracions en les quals estan presents.

Així doncs, a causa de la complexitat i heterogeneïtat de les mostres atmosfèriques, el mostreig dels contaminants orgànics atmosfèrics s'ha de realitzar de manera que es garanteixi la representativitat de la mostra. Per tant, la selecció d'una tècnica de mostreig i la tècnica d'extracció adequada és un punt decisiu dins del procés analític. En aquest sentit, cal tenir en compte la diferència que existeix en la determinació dels contaminants orgànics en les dues fraccions atmosfèriques, entre la fase gasosa o bé a la fase particulada. Per exemple, pel que fa a la determinació de contaminants orgànics a la fracció gasosa de l'aire, en els últims anys un dels mètodes més emprat i estudiat ha sigut l'enriquiment dels compostos mitjançant la seva retenció en diferents tipus d'adsorbents sòlids [22,190]. Aquest tipus de mètodes són interessants, ja que permeten el mostreig i la preconcentració de la mostra d'aire en un únic pas, minimitzant qualsevol mena de pèrdua o contaminació. L'elecció de l'adsorbent serà, doncs, un dels paràmetres clau. El procés d'extracció dels compostos retinguts es pot realitzar per mitjà d'una extracció líquida (LD) o bé per desorció tèrmica (TD) [191], sent aquesta última més emprada degut

al bon rendiment que proporciona en determinar tant compostos volàtils com alguns semivolàtils en aquest tipus de mostres [189,192,193].

En canvi, a l'hora de determinar els contaminants orgànics semivolàtils adherits a la fracció particulada de l'aire, generalment es retenen les partícules atmosfèriques en filtres, els quals poden ser per exemple de fibra de quars (QFFs). Un cop retinguts cal extreure els compostos d'interès mitjançant una tècnica d'extracció adequada que, generalment, requereix l'ús de dissolvents orgànics [100,194]. El tipus de tècnica d'extracció emprada pot ser qualsevol de les existents utilitzades per a mostres sòlides, per exemple l'extracció amb Soxhlet, amb ultrasons (USAE), amb líquids pressuritzats (PLE) o per microones (MAE), entre d'altres, sempre que aquesta s'adeqüi als propòsits de l'estudi.

A més de la necessitat d'utilitzar tècniques d'enriquiment i preconcentració durant el mostreig i/o tractament de mostra comentades anteriorment, s'ha de tenir en compte que la posterior tècnica d'anàlisi sigui prou selectiva i sensible per tal de poder dur a terme una correcta determinació dels compostos d'interès. Per tant, i com s'ha esmentat anteriorment, aquestes tècniques instrumentals a utilitzar han de permetre arribar a baixos límits de detecció i quantificació per tal de realitzar una anàlisi acurada. A l'hora de determinar compostos volàtils i també semivolàtils, la cromatografia de gasos (GC) és una de les tècniques analítiques més àmpliament utilitzades per determinar ambdós tipus de compostos [22,195]. Tot i això, en alguns casos, depenen de les propietats fisicoquímiques dels compostos d'interès, com per exemple la polaritat o bé la volatilitat, la cromatografia de líquids (LC) també s'utilitza per la determinació d'alguns grups de compostos semivolàtils [196]. Pel que fa a la posterior tècnica de detecció, aquestes tècniques cromatogràfiques són, generalment, acobrades a detectors d'espectrometria de masses (MS) els quals proporcionen una sensibilitat i selectivitat òptimes per tal de poder determinar els contaminants atmosfèrics als baixos nivells en els quals es troben presents [197,198].

Així doncs, en aquesta secció es descriuran les tècniques analítiques més utilitzades recentment per a la determinació de diferents grups de contaminants orgànics (volàtils i semivolàtils) presents en el medi atmosfèric, ja sigui en la fase gasosa o en la fase particulada de l'aire. Per tant, s'inclouran les diferents tècniques de mostreig, i preconcentració d'aire, així com les tècniques d'extracció i anàlisi. També es comentaran els avantatges i inconvenients pel que fa al seu ús.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

### 1.2.1. Contaminants presents en la fase gasosa de l'aire

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

Tal com s'ha comentat en l'apartat anterior, l'atmosfera és una matriu complexa i heterogènia composta principalment per una barreja de gasos i partícules. Els contaminants orgànics que hi estan presents poden estar associats a la fase gas, a la particulada o bé a ambdues. Degut a les baixes pressions de vapor que presenten els contaminants més volàtils, com per exemple els compostos orgànics volàtils (VOCs), aquests solen estar associats generalment a la fase gasosa de l'aire. En canvi, els compostos orgànics semivolàtils (SVOCs) poden estar presents en les dues fases esmentades. Aquesta distribució depèn de diversos factors, com per exemple de les diferents propietats fisicoquímiques del compost (pes molecular, pressió de vapor, calor de condensació, entre d'altres), les condicions meteorològiques i la superfície de l'aerosol [199,200].

Generalment, pel que fa a les concentracions dels VOCs que es troben a la fase gasosa de l'aire són de l'ordre de  $\mu\text{g m}^{-3}$ , mentre que per la majoria dels SVOCs són del nivell de  $\text{ng m}^{-3}$  [192,193]. Per tant, com s'ha esmentat anteriorment, sol ser necessari concentrar, focalitzar o atrapar els compostos d'interès abans de la seva anàlisi per augmentar la sensibilitat del mètode. Per tal d'escollar la tècnica més adequada, els paràmetres més importants a tenir en compte són: el tipus de compost a analitzar (volatilitat, pes molecular, polaritat, ...), el seu nivell de concentració esperat, l'objectiu de la mesura (emissió o immissió); el període de mesurament (llarg o curt termini); i la informació que se'n vol extreure (concentració mitjana diària, puntual, seqüencial, ...) i altres aspectes com la facilitat de transport del sistema i naturalment, el cost. En aquest sentit, l'actual tendència en aquest tipus d'anàlisi és el desenvolupament de mètodes que incloguin compostos de diferents característiques, que siguin més ràpids i sensibles, fàcils d'utilitzar, menys cars i respectuosos amb el medi ambient.

Així doncs, a continuació es proporciona una visió general de les tècniques més utilitzades pel mostreig (actiu i passiu), pel tractament de mostra i l'anàlisi dels contaminants orgànics presents a la fase gasosa de l'aire.

### 1.2.1.1. Tècniques de mostreig i preconcentració

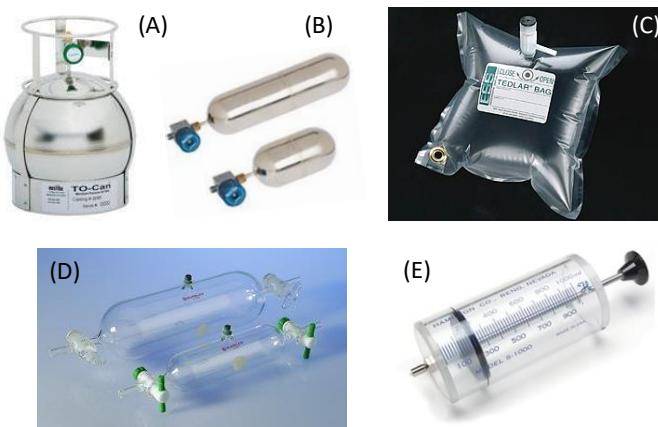
Algunes de les tècniques més comunes que s'han emprat al llarg dels anys pel mostreig de la fase gasosa de l'aire són aquelles tècniques que recullen el gas en contenidors especials, com ara bosses fetes amb material polimèric, contenidors metà·lics o *canisters*, bulbs de vidre o xeringues per gasos. Tot i això, en els últims anys molts dels mètodes que determinen diferents tipus de contaminants orgànics a la fase gasosa es basen en l'enriquiment mitjançant l'atravament en adsorbents sòlids degut a l'avantatge de

mostrejar i preconcentrar en un sol pas que s'ha comentat anteriorment. Així doncs, aquest apartat està dedicat a comentar aquestes tècniques, els seus avantatges i desavantatges respecte a altres tècniques, així com algunes de les novetats i aplicacions recents.

#### 1.2.1.1.1. Mostreig en contenidors

El mostreig de la fase gasosa de l'aire en contenidors és el mètode més simple. Un cop la mostra és recollida s'analitza, normalment, mitjançant cromatografia de gasos, la qual es pot combinar amb algun pas de preconcentració intermedi dependent de la concentració en què es trobin els compostos d'interès. Aquests mètodes presenten certs avantatges en comparació amb altres mètodes: permeten el mostreig de tot l'aire, recollint així la mostra original; els compostos no presenten volum de ruptura; es poden disposar de diverses alíquots per a múltiples anàlisis i es poden obtenir mostres integrades en el temps si s'utilitzen bombes de flux controlat per introduir la mostra al contenidor [189,201].

Existeixen diferents tipus de recipients utilitzats per aquest tipus de mostreig, tal com es pot observar a la Figura 11. Aquestes tècniques recullen l'aire en contenidors especials, com ara contenidors metà·lics o *canisters* (Figura 11, (A) i (B)), bosses fetes amb material polimèric (Figura 11, (C)), bulbs de vidre (Figura 11, (D)) o xeringues per gasos (Figura 11, (E)). Tot i això, d'entre aquestes tècniques esmentades, les més emprades són les bosses de plàstic i els contenidors metà·lics [202,203].



**Figura 11.** Diferents tipus de contenidors: (A) i (B) *canisters* d'acer inoxidable de diferents formes, (C) bossa de material polimèric, (D) bulbs de vidre i (E) xeringues pel mostreig de gas.

Les bosses de plàstic poden ser de diferents materials com el Tedlar (fluorur de polivinil, PVF), Tedlar aluminitzat, Teflon (politetrafluoroetilè), Nalofan (èster politereftalat) o bé Altef (fluoropolímer), entre d'altres [204]. Un dels seus principals avantatges és que són econòmiques, fàcils d'utilitzar i que existeixen comercialment en diverses mides que permeten el mostreig entre 0.5 i 100 L [189]. A més a més, es poden reutilitzar després de netejar-les exhaustivament amb nitrogen o aire d'alta puresa. Tot i això, presenten alguns inconvenients com la inestabilitat dels compostos mostrejats a partir de les 24-48 hores dins la bossa i la permeabilitat d'alguns tipus de bosses a certs compostos i humitats [205,206]. En aquest sentit, un dels reptes principals del mostreig és la retirada de l'aigua mostrejada, ja que pot causar problemes amb les tècniques analítiques posteriors així com pèrdues d'alguns dels compostos més polars. Tanmateix, també es poden presentar possibles interferències amb les parets del recipient de mostreig que conté els compostos, així com problemes de condensació [205].

Per altra banda, com s'ha comentat anteriorment, també es poden utilitzar contenidors metàl·lics de tipus *canister* per al mostreig de la fase gasosa de l'aire. En comparació amb les bosses polimèriques, aquests *canisters* estan fets d'acer inoxidable el qual està especialment modificat per preservar l'estabilitat dels diferents tipus de VOCs polars i no polars fins a setmanes o mesos. Aquests també poden presentar diverses formes i volums, tal com es pot observar a la Figura 9 (A i B). L'inconvenient principal però, és l'elevat cost inicial d'aquest material. Tot i que diversos mètodes oficials, com per exemple els mètodes TO-14A i TO-15 de la USEPA, utilitzen aquest tipus de mostreig, no és recomanable per a hidrocarburs de cadena llarga, ja que poden presentar reactivitat en les parts internes i que per tant, es produueixin problemes addicionals de contaminació de la mostra [207,208].

Com s'ha comentat anteriorment, en funció de les concentracions dels contaminants atmosfèrics i de la sensibilitat de la posterior tècnica d'anàlisi, pot ser necessària una etapa de preconcentració ja sigui l'enriquiment en un o diversos adsorbents o en una trampa criogènica a temperatura ambient o lleugerament refredada prèvia a l'anàlisi [209]. En aquest sentit, també es poden afegir etapes per eliminar el vapor d'aigua de les mostres prèvies a l'anàlisi o a la preconcentració, fent servir tècniques que incloguin agents dessecants o adsorbents o bé, per criocondensació o permeació [207].

#### 1.2.1.1.2. Enriquiment en adsorbents sòlids

El mostreig mitjançant l'enriquiment en adsorbents sòlids, ja sigui en mode actiu o passiu, és actualment una de les tècniques de mostreig més emprada ja que està ben

establerta per a la monitorització de compostos orgànics volàtils a l'aire. Aquesta tècnica presenta una elevada versatilitat i senzillesa a l'hora d'utilitzar-la, així com també permet el mostreig de volums més elevats respecte al mostreig en recipients. A més a més, com ja s'ha comentat, permet el mostreig i l'enriquiment en un senzill pas, fet que afavoreix la determinació dels compostos a baixos nivells de concentracions. Per contra, l'interval d'anàlits que es poden adsorbir està limitat al tipus d'adsorbent o adsorbents utilitzats. Per tant, en aquesta secció es presenta una descripció general dels tipus d'adsorbents disponibles actualment, així com els principals mètodes de mostreig actiu i passiu. A la Figura 12 es mostren diferents tipus de mostrejadors disponibles comercialment que permeten aquest tipus de mostreig, sent aquests que es mostren dels més utilitzats en aquest camp.



**Figura 12.** Tipus de mostrejadors amb adsorbents sòlids (A) tub amb adsorbent per desorció amb dissolvent, (B) tubs d'acer inoxidable i de vidre amb adsorbent per desorció tèrmica, (C) mostrejador passiu radial (Radiello ®) i (D) escuma de poliuretà (PUFs).

#### A. Tipus d'adsorbents

Per tal de garantir un mostreig adequat i assegurar la retenció dels compostos durant el mostreig, així com la seva desorció i recuperació abans de l'anàlisi, cal seleccionar l'adsorbent o grup d'adsorbents adients. La selecció d'aquest tipus d'adsorbent a utilitzar depèn bàsicament del tipus de compostos a determinar (volatilitat, polaritat, pes molecular, reactivitat, etc.), de la matriu de la mostra i de la posterior tècnica de desorció, anàlisi i detecció.

Així doncs, un dels paràmetres clau d'aquesta tècnica és l'elecció de l'adsorbent o grup d'adsorbents adients tenint en compte les característiques de cada tipus de material adsorbent, com per exemple: la força d'adsorció, l'àrea superficial, la hidrofobicitat, l'estabilitat tèrmica, la presència d'artefactes o la possible degradació o reacció dels compostos en el material, i per tant, els possibles efectes de contaminació de la mostra, així com tenir present la tècnica de desorció que es farà servir posteriorment. En alguns casos, tant en el mostreig actiu com en el passiu es poden utilitzar els mateixos tipus d'adsorbents, així com les mateixes tècniques de desorció.

En aquest sentit, el tipus de material adsorbent idoni és aquell que retingui quantitativament tots els compostos d'interès, presenti un volum de ruptura infinit i una desorció completa d'aquests anàlits, que no presenti ni generi artefactes i que no tingui la capacitat de retenir el vapor d'aigua present durant el mostreig. Malauradament no existeix cap tipus de material que reuneixi tots aquests requisits, però en combinar diversos tipus d'adsorbents es milloren alguns d'aquests aspectes, com per exemple la retenció d'un ventall més ampli de VOCs.

Els principals tipus d'adsorbents utilitzats es divideixen en funció del material que estan fets, com per exemple materials inorgànics, polímers orgànics porosos, carbons negres grafititzats, tamisos moleculars de carbó i carbó actiu. A la Taula 1 es mostren les principals característiques d'alguns dels adsorbents sòlids més comuns en el mostreig de l'aire: la força de retenció i el grup de compostos per als quals són adients, l'àrea superficial del material, el mètode de desorció que es pot aplicar posteriorment (líquida o tèrmica), l'estabilitat tèrmica, així com els trets més característics.

**Taula 1.** Propietats principals dels adsorbents sòlids més utilitzats en el mostreig i extracció dels compostos orgànics presents en mostres d'aire.

Adsorbent	Força	Àrea superficial ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Desorció	Estabilitat tèrmica (°C)	Característiques
<b>Inorgànics</b>					
Gel de sílice	Baixa	300-800	Líquida	~400	- Elevada afinitat per l'aigua. - Adequat per compostos polars i poc volàtils.
Tamisos moleculars inorgànics	Molt forta	500-800	Líquida /Tèrmica	>400	- Elevada hidrofília. - Elevats nivells d'artefactes per TD (~10 ng/compost).
Florisil (òxid de magnesi)	Baixa	~300	Líquida	>400	- Elevada afinitat per l'aigua. - Adequat per compostos polars.
Òxids d'alumini	Baixa	~300	Líquida	<400	- Elevada afinitat per l'aigua. - Adequat per compostos polars.

**Taula 1.** (Continuació).

Adsorbent	Força	Àrea superficial ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Desorció	Estabilitat tèrmica (°C)	Característiques
<b>Polímers orgànics porosos</b>					
Polímers de estirè-divinilbenzè o de polivinilpirrolidona (PoraPak, Chromosorb, XADs)	Mitjana ( $C_5 - C_{8-12}$ )	300-800	Tèrmica /Líquida	<250	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hidrofòbics.</li> <li>- Inerts (adequat per compostos làbils).</li> <li>- Alts nivells d'artefactes (10-50 ng/compost).</li> </ul>
Polímers d'òxid de fenilfenilè (Tenax)	Baixa-mitjana ( $C_7 - C_{30}$ )	20-35	Tèrmica	<350	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixa polaritat.</li> <li>- Molt baixa afinitat per l'aigua.</li> <li>- Inert.</li> <li>- Baixos nivells d'artefactes (&lt;1 ng/ compost)</li> <li>- Inerts.</li> </ul>
<b>Adsorbents basats en carbó</b>					
Carbons negres grafititzats (Carbograph, carbotrap, carbopack)	Mitjana-forta ( $C_{5-9} - C_{20}$ )	5-300	Tèrmica	>400	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hidrofòbics.</li> <li>- Baixos nivells d'artefactes (&lt;0.1 ng/ compost).</li> </ul>
Tamisos moleculars de carbó (Carbosieve, Carboxen)	Fortament forta ( $C_{2-3} - C_{5-9}$ )	400-1500	Tèrmica /Líquida	>400	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixa polaritat.</li> <li>- Inert.</li> <li>- Mitjana afinitat per l'aigua.</li> <li>- Baixos nivells d'artefactes (&lt;0.1 ng/ compost).</li> </ul>
Carbó vegetal actiu (carbó de coco)	Molt forta ( $C_2 - C_5$ )	800-1200	Líquida	>400	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Afinitat baixa-mitja per l'aigua.</li> <li>- Polaritat intermèdia.</li> </ul>

Com es pot observar a la Taula 1, si l'adsorbent té una major àrea superficial, i per tant posseeix una major força de retenció, els compostos que és capaç de retenir són més volàtils (menor nombre de carbonis en el seu esquelet).

Els adsorbents inorgànics, com la sílice, els òxids d'alumini i magnesi (florisil), són de caràcter dèbil amb àrees superficials entre  $300-800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  i són adequats per a la retenció de compostos polars, com les amines i el metanol [210,211]. La tècnica de desorció

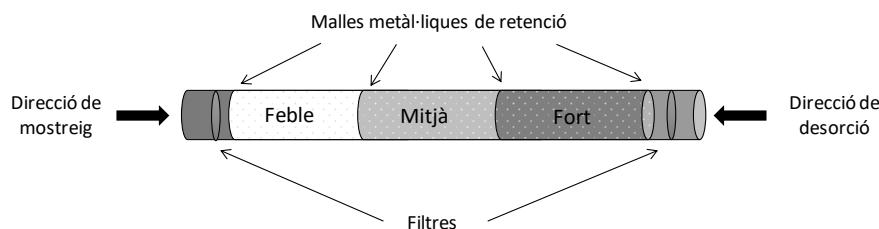
posterior és generalment la LD. Tanmateix, el seu principal inconvenient és l'elevada afinitat que presenten per l'aigua i, per tant, les molècules orgàniques poden ser desplaçades. En el cas dels adsorbents fets de tamisos moleculars inorgànics, com per exemple les zeolites, presenten una major força de retenció arribant a retenir compostos tan volàtils com l'1,3-butadiè [212], però per contra també mostren una elevada afinitat pel vapor d'aigua i uns elevats nivells d'artefactes quan es combina amb la tècnica de TD.

Pel que fa als adsorbents basats en carbó, són utilitzats àmpliament en la determinació de contaminants atmosfèrics presents en la fase gas. Aquests poden estar fets de diferents materials com el carbó grafititzat, el carbó actiu o bé de carbó formant un tamís molecular. La força de retenció d'aquest tipus d'adsorbents és superior, ja que presenten àrees superficials de fins a  $1500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , establint un rang d'interacció entre mitjana i molt fort. Els tres tipus d'adsorbents són estables a temperatures superiors als 400 °C, sent els carbons grafititzats i els tamisos moleculars de carbó compatibles amb la posterior tècnica de TD i presentant baixos nivells d'artefactes [212]. Tot i que els tamisos moleculars també es poden combinar amb la LD, el carbó actiu és, amb diferència, el tipus d'adsorbent més comú en la combinació amb la LD. És utilitzat en la majoria dels mètodes NIOSH i OSHA [213,214], així com també en el mètode europeu EN 14662-2 [215] per a la determinació del benzè a l'aire. Tots ells són indicats per treballar amb compostos que presentin una polaritat entre baixa i mitjana. Tanmateix, un dels inconvenients principals d'aquests tipus d'adsorbents és l'afinitat per l'aigua que presenten, sent més forta com més elevada és la seva força de retenció [212].

Els adsorbents de tipus polimèric, els quals acostumen a ser una mescla de polímers com l'estirè-divinilbenzè o polivinilpirrolidona, coneguts com a PoraPak, Chromosorb o XADs. Aquests adsorbents tenen àrees superficials mitjanes ( $300\text{-}800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) amb forces d'interacció mitjanes i són de tipus hidrofòbic. Així doncs, són adequats per ser utilitzats tant amb LD com amb TD, presentant estabilitats tèrmiques fins a 250 °C. Per contra, al combinar-los amb la TD exhibeixen elevats nivells d'artefactes dependent del compost (10-50 ng/compost). Existeixen uns altres adsorbents de tipus polimèric com el Tenax, basats en polímers d'òxid de fenilfenilè. Aquests són adsorbents de caràcter feble-mitjà i són útils per atrapar contaminants atmosfèrics semivolàtils. A més a més, són estables a temperatures una mica més elevades. El Tenax presenta estabilitat tèrmica a majors temperatures ( $\approx 350\text{ }^\circ\text{C}$ ) i és un dels adsorbents més utilitzats per la posterior tècnica de TD gràcies a la seva baixa afinitat per l'aigua, als baixos nivells d'artefactes ( $<1\text{ ng/compost}$ ) i la seva inertiat [212].

També existeixen adsorbents basats en escumes de poliuretà (PUF) o bé en resines XAD, en forma de columna (Figura 12, D) o de disc, utilitzats en mostrejos actius i passiu, respectivament. Aquests tipus d'adsorbents presenten una força de retenció dèbil-mitjana i posteriorment al seu mostreig els anàlits són generalment extrets mitjançant la desorció líquida. El seu ús és adequat per la determinació de compostos semivolàtils, com ara diferents tipus de POPs presents a l'atmosfera [216–219]. Un exemple de la seva aplicació és l'estudi realitzat per Anh et al. [216], en el qual es van determinar simultàniament 279 contaminants orgànics semivolàtils, entre ells famílies de compostos com els PCBs, PBDEs, NBFRs, PAHs i Me-PAHs, emprant uns discs de PUFs en mostrejos passius durant períodes entre 4 i 7 setmanes i la seva subseqüent extracció líquida mitjançant un Soxhlet.

Tot i això, en alguns casos, l'ús d'un únic tipus de material adsorbent no sol ser adequat per al mostreig i la determinació de contaminants orgànics atmosfèrics que presentin un ampli interval de característiques, com per exemple la volatilitat. Per tant, l'ús de tubs reblerts amb diversos tipus de sòlids adsorbents amb diferents forces d'adsorció (tubs multi-adsorbents o multi-llits) és actualment la millor opció per retenir els compostos amb una àmplia gamma de volatilitats i evitar problemes de recuperació per als compostos menys volàtils o de superació del volum de ruptura dels més volàtils. Així doncs, els adsorbents s'ordenen tal com es mostra a la Figura 13, per tal que els compostos menys volàtils quedin retinguts a la primera zona i els més volàtils a l'adsorbent de major força de retenció. Si la posterior tècnica de desorció és la TD, el sentit de desorció ha de ser el contrari que el del mostreig, ja que si no els compostos menys volàtils quedarien encara més retinguts (irreversiblement) en passar per l'adsorbent amb major força de retenció.



**Figura 13.** Esquema d'un tub de mostreig estàndard multi-adsorbent per desorció tèrmica.

Diversos autors han emprat diferents combinacions d'aquest tipus de tubs multi-adsorbents per tal de recollir una àmplia gamma de VOCs. Per exemple, la combinació de Tenax TA/Carbograph 1TD ha sigut i és àmpliament utilitzada per al mostreig dels BTEX

[61] i de VOCs biogènics [220], i així com per a la monitorització d'una gran quantitat de VOCs, fins gairebé 100 compostos, presents en atmosferes urbanes i industrials [14,57,60,221]. Els tubs de Tenax TA/Carbograph 1 TD/Carboxen 1003 també s'han aplicat per a la determinació de diversos VOCs [222] i per l'anàlisi de 130 compostos procedents del fum principal del tabac [223]. La mateixa combinació variant el tipus de tamís molecular (Carboxen 569) ha sigut utilitzada per a l'anàlisi del 1,3-butadiè [9] i de diversos compostos presents en episodis de mala olor [58]. Altres autors [224,225] han provat combinacions de diferents tipus del carbó grafititzat Carbopack (C + B + X) per a la determinació dels 16 PAHs prioritaris i de diferents hidrocarburs aromàtics.

Encara que els dispositius de mostreig descrits fins ara són dels més extensament emprats per l'anàlisi de contaminants orgànics presents en la fase gasosa de l'aire mitjançant l'enriquiment en adsorbents sòlids, en els últims anys diversos autors han utilitzat altres tipus de dispositius per aquest tipus de mostreig. Aquests dispositius es basen en tècniques d'extracció miniaturitzades, com per exemple la microextracció en fase sòlida (*solid-phase microextraction*, SPME) així com la SPME Arrow, la microextracció de trampa d'agulla (*Needle trap microextraction*, NTME) o l'extracció en el tub, (*in-tube extraction*, ITEX), entre d'altres.

La SPME ha sigut utilitzada a partir dels anys noranta per a l'anàlisi de l'aire [226] i és una tècnica de tractament de mostra que permet el mostreig, l'aïllament i la preconcentració en un sol pas, fent-la una tècnica ràpida i simple (baixos temps de mostreig i facilitat en el transport), reutilitzable, sensible i que no requereix instrumentació costosa (sistemes de TD o de crioatrapament) ni de dissolvents orgànics tòxics per a l'extracció. Aquesta tècnica es basa en l'equilibri de partició dels compostos entre el recobriment polimèric de la fibra de sílice fosa i la mostra, i ha estat àmpliament utilitzada per a l'anàlisi de mostres d'aire, ja sigui per exposició directa [227] o bé per extracció de mostres prèviament recollides en contenidors o bosses [205] o per l'espai de cap d'adsorbents sòlids ja enriquits [228]. També pot ser utilitzada per al mostreig dinàmic en fer servir un sistema de mostreig amb una bomba per a controlar el flux i el volum d'aire [229,230]. Per exemple, McKenzie et al. [231] van desenvolupar un mètode de SPME dinàmic per a l'anàlisi de la metamfetamina en mostres interiors, fent servir un flux d' $1 \text{ L min}^{-1}$  durant 5 – 20 min i sense la necessitat de processar o derivatitzar la mostra. Aquest coeficient de partició esmentat és diferent per a cada analít i depèn tant del tipus de recobriment com de les propietats fisicoquímiques dels analítis. Durant el mostreig amb la SPME, els compostos presents a l'aire es reparteixen en el recobriment fins a arribar a l'equilibri. Després la fibra és transferida a l'injector del GC per a la desorció tèrmica dels contaminants i la seva posterior anàlisi.

Igual que en els tubs amb adsorbents, la retenció en la fibra de SPME està molt influenciada pel tipus de recobriment de la fibra utilitzada. Existeixen comercialment diferents tipus de recobriments, des de no polars (polidimetilsiloxà, PDMS o Carboxen-PDMS, Car-PDMS), mitjanament polars (PDMS-divnilbenè, PDMS-DVB) o polars (poliacrilat, PA i una combinació de Carbowax i DVB, CW-DVB). Per tal d'augmentar la selectivitat i sensibilitat, les fibres poden ser carregades per espai de cap amb un agent derivatitzant prèviament al mostreig, aquest seria el cas per a la determinació del formaldehid [227]. Les fibres de Car/PDMS han estat les més utilitzades per a l'anàlisi de VOCs en mostres d'aire [205,230,232–234], tot i que tipus de fibres una mica més polars, com la de PDMS-DVB, també han estat aplicades amb èxit per a la determinació d'alguns VOCs, com els BTEX [227,229,235]. Per exemple, Koziel et al. [227] van comparar el mètode estàndard NIOSH [213] amb la SPME emprant una fibra de PDMS-DVB i van conculoure que les concentracions trobades de BTEX tant en mostres exteriors com interiors analitzades amb els dos mètodes eren comparables i van observar una millor reproductibilitat amb la tècnica de la SPME. A més a més, fent servir la SPME i un GC portable, el temps total de mostreig i anàlisi per cada mostra d'aire es redueix a una mitjana de 15 min en comparació amb el mètode NIOSH.

Tot i els avantatges comentats sobre la SPME, l'any 2015 l'empresa CTC Analytics AG (Suïssa) va impulsar una excel·lent alternativa, la SPME Arrow. Aquesta tècnica integra els avantatges de la SPME convencional amb els de la tècnica de SBSE, mentre fa front als inconvenients sobre la fragilitat (robustesa) i la baixa capacitat de les fibres convencionals (sensibilitat). Així doncs, en comptes de basar-se en una fibra de sílice fosa, s'utilitza una barra d'acer inoxidable on s'hi recobreixen els diferents materials, permetent volums més grans de revestiment, sent d'entre 3.8 i 11.8  $\mu\text{L}$  amb gruixos de 100 a 250  $\mu\text{m}$  (v.s. els 0.028 – 0.612  $\mu\text{L}$  i 7-100  $\mu\text{m}$  de les fibres) [226]. D'aquesta manera, es millora dràsticament la capacitat de càrrega mantenint però, l'elevada velocitat de mostreig. Per contra, aquest tipus de fibres requereixen un engrandiment del forat de l'injector del GC per poder penetrar-lo. Igual que les fibres, existeixen diferents tipus de SPME Arrows amb diferents característiques disponibles comercialment, sent les de Carboxen 1000, Carboxen 1000/PDMS, PDMS-DVB, Carbowax i Carbowax-PDMS les més utilitzades per a l'anàlisi de VOCs [236], amines volàtils [237] o VOCs biogènics [235], com els monoterpenes i aldehids, presents a l'atmosfera.

En aquest sentit, la NTME també és una tècnica fàcil d'utilitzar, de baix cost, robusta i que permet el mostreig i preconcentració de l'aire *in-situ*, ja sigui en mode passiu o actiu, sent aquest últim mode el més utilitzat. D'ençà el 2005, aquests dispositius s'han començat a manufacturar amb diferents materials adsorbents i han sigut utilitzats per al

mostreig de contaminants orgànics presents en l'aire de forma eficaç [238–245]. També pot ser aplicada per a mostres gasoses contingudes, per exemple en vials o bosses [239]. Així doncs, el seu ús és una alternativa a l'extracció activa de VOCs, ja la majoria de les tècniques de SPME es basen en el mostreig estàtic i precisen de temps relativament llargs per arribar a l'equilibri i obtenir una sensibilitat adequada [238]. Aquests dispositius contenen partícules d'adsorbents a l'agulla d'acer inoxidable i els compostos d'interès s'hi queden retinguts en passar la mostra gasosa a través de la secció d'adsorbent. Els compostos extrets es poden desorbir directament al port d'injecció del GC i entrar a la columna mitjançant la desorció tèrmica i l'aplicació de pressió amb l'èmbol de l'agulla, a més a més, és compatible amb la majoria d'injectors automàtics comercials. A causa de la limitada quantitat d'adsorbent que es pot utilitzar en aquests tipus de dispositius, normalment entre 1 i 4 mg, quan es treballa en mode actiu per a l'anàlisi quantitativa s'han d'ajustar acuradament els fluxos de mostreig per tal de no superar el volum de ruptura i perdre els compostos. Normalment, aquests fluxos poden variar entre 1 i 30 mL min<sup>-1</sup> depenent del tipus de material adsorbent, la mida de les partícules i la quantitat, així com la polaritat i la concentració dels analits [226].

Per altra banda, els materials adsorbents emprats en aquest tipus de tècnica poden ser alguns dels descrits en la Taula 1, com el Tenax i diversos carbons grafititzats o tamisos moleculars de carbó, així com els polimèrics utilitzats en la SPME. Per exemple, Ueta et al. [238] van avaluar l'eficàcia de diversos adsorbents per a la determinació de diferents VOCs en mostres d'aire interior mitjançant el mostreig per NTME. Aquests adsorbents van ser Tenax TA, carbó actiu, DVB i un copolímer d'àcid metacrílic i dimetacrilat d'etilenglicol (MA/EGDMA) sintetitzat *in-house* així com les seves combinacions multiadsorbents. Van observar que fent servir la combinació de DVB/carbó actiu amb un flux de 20 mL min<sup>-1</sup> durant 30 min (600 mL) s'obtenia una bona extracció i desorció tant dels contaminants orgànics menys volàtils com dels més volàtils, arribant a límits de detecció de 0.004 ng L<sup>-1</sup>, pel cas del toluè. Tot i la seva elevada aplicabilitat per a la determinació de VOCs, la NTME també ha sigut utilitzada per al mostreig i anàlisi de diferents VOCs semivolàtils, com per exemple les N-nitrosamines [243]. En aquest cas, Chen et al. [243] van fer servir agulles amb partícules de Carboxen 1000 i van estudiar diferents paràmetres que afecten aquesta tècnica, com les condicions de desorció, les de mostreig i l'estabilitat dels compostos un cop retinguts en el dispositiu. El mètode desenvolupat mostrava baixos límits de detecció (1.0 – 10.0 ng L<sup>-1</sup>) i bones reproductibilitats i finalment va ser aplicat amb èxit en mostres d'aire d'una sala de fumadors.

Per tal de millorar l'exhaustivitat de la NTME, l'any 2009 apareix la tècnica d'extracció en el tub (ITEX), la qual també és una tècnica de tractament de mostra però que presenta

un volum d'adsorbent més elevat (~ 120 mL) i per tant, mostra un gran potencial per al mostreig d'aire [226]. El dispositiu ITEX és d'acer inoxidable i d'una sola peça, similar al de la NTME, però amb la particularitat que la part superior està formada per un tub de diàmetre més gran, on hi està present el material adsorbent, i la part inferior és una cànula d'agulla normal amb un forat lateral per a la penetració del sèptum a l'entrada del GC. Aquest dispositiu, a diferència de la SPME i la NTME, necessita una bomba per a la recollida dels compostos a l'adsorbent i un sistema d'escalfament extern per tal de facilitar la desorció tèrmica al sistema de GC. Per a la desorció, el dispositiu es connecta a una xeringa, la qual aspira un volum determinat d'heli de l'entrada del GC mentre el sistema d'escalfament escalfa simultàniament l'ITEX fins a la temperatura òptima en menys d'1 min. Posteriorment, l'èmbol de la xeringa és desplaçat per tal d'injectar els compostos desorbitats al GC amb un cabal de desorció fixat.

Recentment, Ruiz-Jiménez et al. [236] van dur a terme el primer mostreig d'aire amb la tècnica ITEX mitjançant l'ús d'un dron com a portador per a l'anàlisi qualitativa de VOCs. Cada mostreig va durar 30 min i el dron estava equipat amb dos sistemes de SPME Arrow en mode passiu i dos sistemes ITEX en mode actiu. Van avaluar diferents materials adsorbents: per a la tècnica de l'ITEX van utilitzar nanofibres de poliacrilonitril (PAN) i diferents tipus de Tenax i per a la SPME Arrow van provar Carbowax, Carbowax-PDMS, PDMS-DVB i un material de sílice mesoporosa funcionalitzada. Finalment, van demostrar l'èxit del mostreig simultani d'aire per part dels dos sistemes en llocs de difícil accés, i que permeten una caracterització més completa i complementària de l'aire. A més, aquest fet fa possible el desenvolupament d'estudis de perfil vertical de baix cost. Per altra banda, Lan et al. [246] han desenvolupat recentment un sistema dinàmic en línia totalment automatitzat de mostreig i anàlisi dels VOCs presents a l'aire, fent servir 50 mg de PAN amb mostrejos de 30 min a 56 mL min<sup>-1</sup> i han obtingut límits de detecció de 25 a 120 pg L<sup>-1</sup>.

Puntualment, altres tècniques com l'extracció en barra de sorció (*stir bar sorptive extraction*, SBSE) [247] o la microextracció de pel·lícula fina (*thin film microextraction*, TFME) [248–250], també han estat utilitzades per a la determinació de diversos compostos orgànics presents en mostres d'aire. Aquestes tècniques s'han utilitzat per al mostreig passiu tant de mostres exteriors [249] com interiors [247,248,250], sent en aquestes darreres on més s'ha aplicat. Cal destacar que tot i que l'aplicabilitat observada d'aquest tipus de tècniques, no han sigut tan àmpliament utilitzades com les descrites anteriorment.

Com s'ha anat comentant, les mostres recollides en els adsorbents sòlids poden ser recollides mitjançant tècniques actives o bé passives.

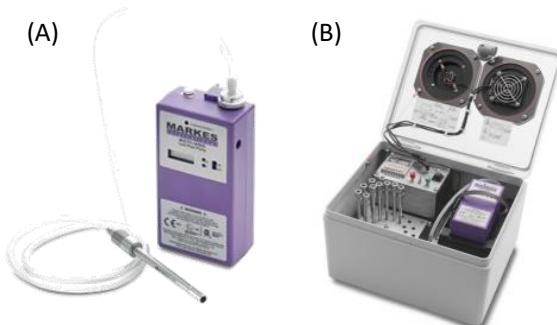
### B. Mostreig actiu

El mostreig actiu consisteix en bombejar un flux constant d'aire durant un determinat temps a través d'un tub reblert d'un llit d'adsorbent o adsorbents en el qual els analits són retinguts, per tal d'aconseguir un volum d'aire definit. Tot i que no existeix un únic mètode que cobreixi i/o adapti totes les necessitats requerides en les aplicacions de control de l'aire, aquest tipus de mostreig proporciona l'avantatge de ser una tècnica versàtil i d'elevada aplicació, ja que diversos mètodes oficials es basen en ella, com per exemple l'EPA TO-17, el ASTM D-6196-97, el NISOH 2549 o el UNE-EN 14462-1 i 2, entre d'altres. És necessari utilitzar aquest tipus de mostreig quan els compostos a determinar es troben a baixos nivells de concentració, ja que permet aplicar fluxos d'entre 10 i 1000 mL min<sup>-1</sup> i per tant, arribar a preconcentrar elevats volums d'aire (de 0.1 fins a 1000 L). A la Figura 12 (A i B) es poden observar dos tipus de tubs d'adsorbents emprats en els mètodes de mostreig actiu.

Així doncs, un dels paràmetres més importants a optimitzar és el volum de mostra. Aquest ha de ser el més gran possible per assegurar la preconcentració dels compostos per poder ser detectats posteriorment però procurant les mínimes pèrdues, és a dir, sense superar el seu volum de ruptura. El volum de ruptura és el volum de mostra gasosa que pot passar a través d'un tub de mostreig abans que l'anàlit sigui eluit del propi tub. Aquest volum de ruptura depèn de cada anàlit i de les característiques del tipus d'adsorbent utilitzat i la quantitat, així com la temperatura i la humitat present en l'aire mostrejat. Per tant, per tal de no superar el volum de ruptura s'han d'escollar amb cura l'adsorbent o combinació d'adsorbents adequats, així com el flux i el volum de mostreig. Aquest volum es pot saber connectant dos tubs amb l'adsorbent/s seleccionat/s en sèrie i duent a terme el mostreig en un ambient on hi estiguin presents els compostos objectius i posteriorment, s'analitzen els dos tubs. Per norma general, si les concentracions dels compostos objectius presents en el segon tub són > 5%, ja sigui per saturació del propi tub o per desplaçament, es considerarà que s'ha superat el volum de ruptura, si no és així, es poden provar volums de mostra més elevats [212,251]. Tanmateix, si no es pot accedir a un ambient contaminat, també es pot avaluar el volum de ruptura fortificant dos tubs de mostreig en sèrie recreant les condicions de mostreig, com expliquen Vallejos et al. [59]. Tot i això, per tal d'assegurar la completa representació de la mostra, s'aplica un factor de seguretat el qual redueix el volum de mostreig al 50% del volum de ruptura

[212]. Així doncs, el volum de mostra final serà definit per l'anàlit que presenti el volum de ruptura més petit d'entre els compostos d'interès.

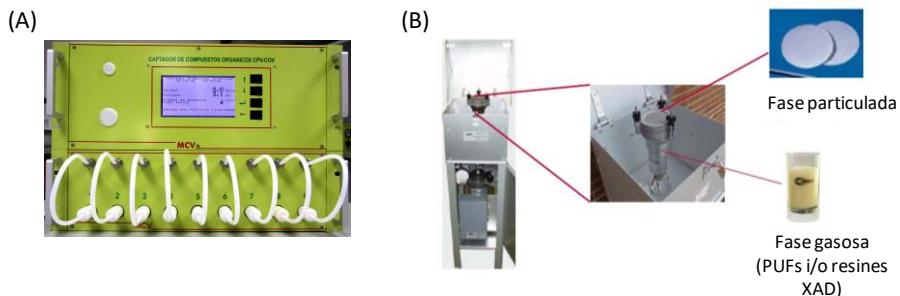
Tal com s'ha esmentat anteriorment, es poden mostrejar un ampli interval de volums d'aire, i per tant, existeixen diversos equips per tal de mostrejar volums més grans o més petits depenent de les característiques i concentracions dels contaminants. Generalment, s'utilitzen mètodes de mostreig de baix volum per als anàlits que es poden trobar a la fase gasosa en concentracions de  $\mu\text{g} \text{ o ng m}^{-3}$ , com per exemple els VOCs. Els tubs d'adsorbents estàndards, ja siguin de vidre o d'acer inoxidable, presenten una llargada entre 6 i 9 cm i un diàmetre d'uns 6 mm aproximadament i permeten mostrejar de forma eficient fluxos entre 10 i 200 mL min<sup>-1</sup> (0.1 i 150 L) mitjançant una bomba de mostreig [252]. Així doncs, a la Figura 14 es mostren uns dels dispositius de mostreig d'aire més comuns: una bomba de mostreig connectada a un tub d'adsorbent (A) i un mostrejador automàtic seqüencial que permet la recollida de fins a 32 tubs de mostreig diferents (B).



**Figura 14.** Dispositius per al mostreig actiu en tubs reblerts d'adsorbent/s: (A) bomba de baix flux ACTI-VOC™, (B) mostrejador automàtic MTS-32 connectat a una bomba ACTI-VOC™, ambdós de Markes Int.

Pel que fa al mostreig actiu de grans volums de fase gasosa, s'empren diferents tipus de mostrejadors i tubs. Per una banda, aquests són tubs de vidre que contenen carbó actiu vegetal (Figura 12, A) i el mostrejador utilitzat és el que es mostra a la Figura 15 (A). Aquest equipament permet mostrejos de fins a 1400 L durant un dia amb fluxos de fins a 1000 mL min<sup>-1</sup>. A més a més, també permet del mostreig seqüencial de diversos tubs durant diversos dies. Aquesta tècnica és àmpliament utilitzada per a les campanyes de monitorització de VOCs a l'aire. Per altra banda, els mostrejadors d'alt volum, un exemple dels quals es mostra a la Figura 15 (B), treballen a fluxos de 100 a 500 L min<sup>-1</sup> per recollir volums d'aire d'entre 300 i 2000 m<sup>3</sup> en períodes de 24 hores a 2 setmanes. En aquest cas, el del disseny de la Figura 15 (B), compta d'un filtre (fase particulada) i una columna amb adsorbents sòlids (fase gas). S'utilitzen adsorbents dèbils com les resines XAD, les

escumes de poliuretà (PUFs) o combinacions d'ambdós. Aquest tipus de mostreig s'utilitza majoritàriament per a l'estudi de compostos semivolàtils que presenten baixes concentracions ( $< \text{ng m}^{-3}$ ) i que poden estar presents tant a la fase gas com a la particulada. L'inconvenient principal del mostreig actiu d'alt volum és la llarga durada del mostreig fet que pot causar pèrdues dels contaminants orgànics per desplaçament i superació del volum de ruptura o bé per degradació d'ells.



**Figura 15.** Mostrejadors actius de grans volums: (A) captador automàtic seqüencial CPV-COV-S i (B) mostrejador per recol·lectar la fase particulada i la gasosa.

### C. Mostreig passiu

En els darrers anys, ha augmentat l'ús de mostrejadors passius en els mètodes emprats per a la determinació de contaminants orgànics en la fase gas de l'aire degut a la seva senzillesa, baix preu i facilitat d'ús, ja que són dispositius relativament petits i que no necessiten bombes de mostreig ni equips mesuradors ni fonts d'alimentació. L'enriquiment en els mostrejadors passius resulta de la difusió dels compostos que estan propers al mostrejador, on queden retinguts en l'adsorbent que presenta una elevada afinitat pel contaminant afavorint així el gradient de concentració i la seva difusió des de l'aire fins a l'adsorbent, tal com es pot observar a la Figura 16 (A).

Aquest tipus de mostreig és adequat quan es volen determinar les concentracions mitjanes dels compostos d'interès en un temps determinat, basat en el temps d'exposició, normalment de dies a setmanes. Per exemple, aquest fet és útil a l'hora d'avaluar els riscs que poden causar els contaminants atmosfèrics sobre la salut humana [253,254]. Tot i això, en comparació amb els mètodes actius presenten alguns inconvenients. Com per exemple, la incapacitat de detectar les variacions en la concentració dels compostos a curt termini, ja que, com s'ha esmentat anteriorment, el que s'obtenen són concentracions mitjanes en el temps, la dificultat o impossibilitat de l'automatització del mostreig en la majoria dels casos, una menor eficiència d'enriquiment i la necessitat de

calcular els factors d'enriquiment per cada un dels anàlits estudiats en el tipus d'adsorbent sòlid utilitzat en el mostreig passiu per tal de determinar la concentració a l'aire. Tot i que es poden disposar d'alguns dels factors teòrics d'enriquiment proporcionats per la casa comercial, no existeixen per a tots els tipus de compostos i a part, aquests poden diferir dels factors experimentals, per tant, és d'importància el seu càlcul, tal com es descriu a l'article de Vallejos et al. [253].

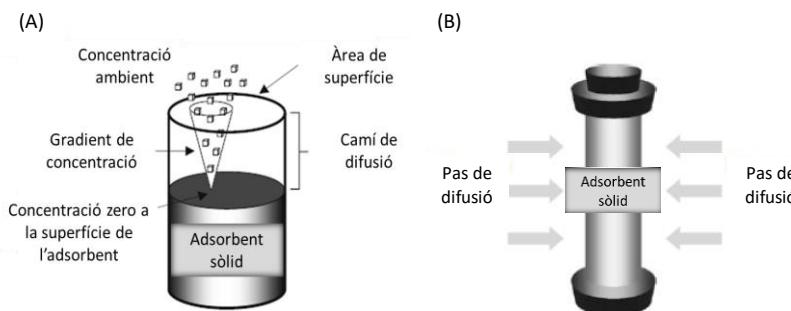


Figura 16. (A) procés de difusió axial i (B) mostrejadors passiu radial.

A més a més, com que el procés de mostreig és més llarg, les condicions atmosfèriques van variant en el temps i per tant, es presenta una dificultat a l'hora de calibrar els mostrejadors passius, ja que són sensibles a diversos factors ambientals, com ara les fluctuacions de temperatura i el moviment de l'aire. En aquest sentit, també s'augmenten les possibilitats de tenir problemes de contaminació i formació d'artefactes a causa dels llargs períodes d'exposició.

El mostreig passiu ha estat utilitzat àmpliament en mètodes per a la determinació de contaminants presents en atmosferes interiors [255–260] però amb els anys, ha augmentat el seu en mètodes per a atmosferes exteriors [21,253,256,257,261–263].

Existeixen diversos tipus de mostrejadors passius disponibles comercialment, dels quals s'han demostrat la seva aplicabilitat per a la determinació d'una àmplia gamma de contaminants atmosfèrics. Aquests poden tenir geometries diferents, com per exemple els mostrejadors axials que presenten un llarg pas de difusió axial i una petita àrea seccional (Figura 16, A), com seria el cas dels ja esmentats tubs reblerts d'adsorbents sòlids (Figura 12, B). Per tant, com s'ha comentat anteriorment, l'interval d'anàlits a determinar quedarà limitat a aquells que es quedin retinguts quantitativament a l'únic adsorbent seleccionat, ja que no es poden fer servir tubs multi-adsorbents per al mostreig difusiu [201]. En el cas dels mostrejadors passiu radials, aquests presenten

una àrea seccional més elevada, ja que el pas de difusió és paral·lel al radi del cartutx (Figura 16, B). Un exemple d'aquest tipus de mostrejadors són els comercialitzats sota el nom de Radiello® i se'n mostra un exemple del dispositiu a la Figura 12 (C). Igual que en els tubs d'adsorbent, aquests també poden ser de diferents tipus de materials adsorbents depenent del tipus de compostos a determinar. A més a més, poden contenir un agent derivatitzant que permet el mostreig i la derivatització els compostos *in-situ*. L'agent més comú és el 2,4-dinitrofenil-hidrazina (2,4-DNPH) en cartutxos de C<sub>18</sub>, de sílice o en resines XAD per a aquells contaminats volàtils més polars que són difícils de retenir i/o que presenten dificultats en l'anàlisi per GC, com serien els compostos carbonílics [254].

Recentment, Pérez Ballesta et al. [264] han desenvolupat un nou mostrejador difusiu que combina la difusió radial i axial, millorant així els dissenys existents comercialment. Aquest dispositiu s'anomena *POcket Diffusive* (POD) i va ser validat a diferents condicions de laboratori, així com de camp (temperatura, humitat, velocitat del vent, concentració dels compostos), per a la mesura de diversos VOCs a l'aire. Aquest mostrejador té la possibilitat d'utilitzar diferents cossos difusius amb diferents porositats per tal d'adaptar-se a les necessitats del mostreig, i els cartutxos adsorbents són compatibles amb qualsevol dels sistemes de desorció tèrmica del mercat. La seva dimensió i geometria minimitzen l'efecte de la velocitat del vent i augmenten l'eficiència del mostreig. Tot i reduir la quantitat d'adsorbent per disminuir els nivells en blanc, el mostreig té un ampli interval de concentració operativa, sense que es vegi afectat per efectes de saturació.

Tot i que la majoria d'aplicacions estan relacionades amb l'ús d'aquests tipus de mostrejadors en la determinació de VOCs, també s'han utilitzat mostrejadors passius basats en escumes de poliuretà per a la determinació de diferents tipus de compostos orgànics semivolàtils [265], com per exemple els PAHs [218], els OPEs [217] o bé altres tipus de POPs, com els bifenils policlorats (PCBs), els èters difenílics polibromats (PBDEs) i alguns retardants de flama bromats (BFRs) [216], presents en la fase gasosa de l'aire.

#### D. Tècniques de desorció

Tal com ja s'ha observat anteriorment, la retenció dels VOCs en adsorbents sòlids és una de les tècniques de mostreig més utilitzades. Per tant, després de la recollida i preconcentració d'aquests contaminants orgànics atmosfèrics en l'adsorbent, s'han de desorbir per poder ser transferits al sistema analític. Com ja s'ha comentat, depenent de les característiques de l'adsorbent o adsorbents utilitzats, dels anàlits, i del dispositiu de

mostreig, existeixen dos mètodes d'extracció més habituals: la desorció líquida i la desorció tèrmica.

- **Desorció líquida (LD)**

Com ja s'ha esmentat, la desorció líquida és compatible amb diversos tipus d'adsorbents sòlids, com el gel de sílice i altres adsorbents inorgànics o el carbó vegetal actiu, entre d'altres (Taula 1). El dissolvent ideal a utilitzar en la LD no ha d'interferir amb la determinació dels compostos de la mostra, ni reaccionar amb els compostos ni amb l'adsorbent, ha de presentar una afinitat prou forta per l'adsorbent per a eliminar els anàlits completament i ha de presentar una baixa resposta en el detector a utilitzar posteriorment. Generalment, els anàlits s'estreuen mitjançant l'ús d'un dissolvent de baix punt d'ebullició, com podria ser el diclorometà o el disulfur de carboni, sent aquest darrer el més utilitzat per la bona solubilitat que presenta a l'hora d'extreure els VOCs de l'adsorbent i per què no interfereix en l'anàlisi cromatogràfica. Aquesta tècnica és habitual empar-la en la desorció dels compostos en mostrejadors passius [21,260] però també és utilitzada en diversos mètodes actius [50]. Per exemple, el mètode oficial UNE-EN 14662-2 [215] recomana l'ús de la LD amb  $\text{CS}_2$  previ a la GC durant 30 minuts amb sacsejades ocasionals per tal de desorbir els VOCs d'interès retinguts al carbó actiu per mode actiu.

Aquest tipus de tècniques d'extracció tenen l'avantatge que les mostres poden ser analitzades de forma repetida i que és la tècnica més adequada per a la desorció de compostos termolàbils, a més a més no requereix equipaments addicionals i molt costosos. Per altra banda, la LD presenta un gran desavantatge que és que la mostra és diluïda amb l'addició del dissolvent d'extracció i per tant, els límits de detecció del mètode augmenten. Com a conseqüència, aquesta tècnica requereix mètodes amb períodes de mostreig més elevats i la preconcentració de volums d'aire més grans.

Com s'ha vist, les tècniques clàssiques de LD (com per exemple l'extracció sòlid-líquid simple) estan presents en molts dels mètodes utilitzats, siguin oficials o no, per a l'anàlisi dels VOCs atmosfèrics retinguts en adsorbents sòlids. En canvi, per a la desorció dels contaminants semivolàtils es requereixen tècniques més efectives. En aquest sentit, l'extracció amb Soxhlet o amb líquids pressuritzats (PLE) són una de les tècniques més freqüents per als POPs retinguts en adsorbents, com les escumes PUF o les resines XAD [216–218]. Per exemple, el mètode USEPA TO-13A per a la determinació mitjançant la GC-MS dels PAHs presents en l'aire ambient, recomana l'extracció amb Soxhlet dels PAHs en

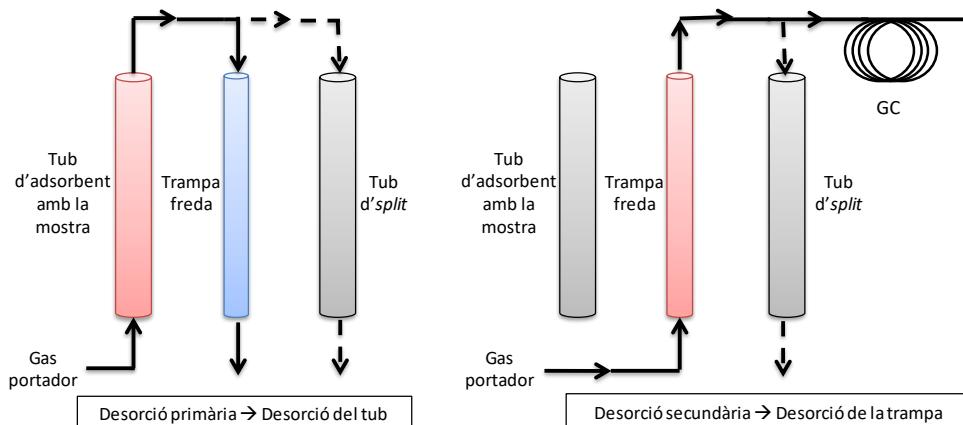
la fase gasosa retinguts en els PUFs, d'igual manera que s'extreuen els PAHs de la fase particulada recollits en filtres de quars [266].

- **Desorció tèrmica (TD)**

La desorció tèrmica (TD) és una tècnica àmpliament utilitzada per extreure mitjançant temperatura els contaminants orgànics de les matrius atmosfèriques un cop han estat retinguts en l'adsorbent o adsorbents sòlids, és una desorció lliure de dissolvents i perfectament compatible amb la detecció per GC. Per tant, és una tècnica respectuosa amb el medi ambient, ja que evita l'ús de dissolvents tòxics i, en conseqüència, elimina el pic del dissolvent, el qual podria emmascarar els pics dels anàlits en el cromatograma. En aquest sentit doncs, la TD proporciona una millor sensibilitat, ja que no es dilueix la mostra i pot ser transferida tota al sistema cromatogràfic per tal de ser analitzada. A més, es minimitza la manipulació de mostra evitant pèrdues dels anàlits o contaminacions. És adequada tant per compostos polars com per apolars, sempre que siguin estables tèrmicament. Un altre dels avantatges que presenta aquesta tècnica és la possibilitat de reutilitzar els tubs adsorbents.

Per contra, la TD també presenta diversos inconvenients, alguns dels quals ja s'han comentat amb anterioritat, com per exemple: que no és compatible amb tots els tipus d'adsorbents sòlids disponibles (veure la Taula 1), la possibilitat de degradació dels adsorbents que poden generar artefactes i blancs d'alguns compostos degut a les altes temperatures requerides i, per tant, acabar interferint en l'anàlisi, el consum de tota la mostra en una única anàlisi (tot i que alguns equips actuals permeten la recol·lecció d'una part de la mostra en un altre tub d'adsorbent fresc) i el cost inicial de l'equipament requerit. A més, la TD no és recomanable per a compostos inorgànics, compostos que no siguin compatibles amb la GC (o que requereixin una injecció *on-column*), compostos amb als punts d'ebullició ja que, l'eficiència de la desorció disminueix o qualsevol altre compost amb punts d'ebullició molt baixos, com per exemple el metà.

Així doncs, un cop els anàlits estan preconcentrats en el tub amb adsorbent, aquest és escalfat en presència d'un gas inert, com l'heli o el nitrogen, i pot ser desorbit injectant els anàlits directament al GC en una sola etapa. Aquest no és un procés ràpid, ja que requereix elevats volums d'elució per tal d'extreure els anàlits completament i, per tant, es crearia una banda inicial bastant ampla a la columna del capil·lar, fet que reduiria dràsticament la resolució i la sensibilitat analítica. Per tant, actualment el procés de TD en dues etapes és el més utilitzat. Aquestes dues etapes consten de dues desorcions, sent la segona un pas de preconcentració, tal com es mostra a la Figura 17.



**Figura 17.** Esquema de les etapes de la desorció tèrmica (TD).

La desorció primària (Figura 17) es basada en la desorció dels anàlits retinguts en l'adsorbent/s del tub i la subseqüent focalització d'aquests en la trampa criogènica on s'hi retenen i preconcentren. En aquesta etapa, el tub es col·loca en el sentit òptim i la desorció dels anàlits es duu a terme aplicant temperatura durant un temps determinat, fent que els compostos es volatilitzin i que el flux de gas portador els guí fins a la trampa freda on hi condensaran, ja que es troba a una temperatura inferior. Aquesta trampa pot ser del tipus empaquetada o capil·lar. Les capil·lars presenten les mateixes característiques que les columnes de GC, sent de sílice fosa amb diàmetres interns de 0.2 a 0.53 mm i d'uns 40 cm de llargada reblert d'un o diversos adsorbents sòlids. Les trampes empaquetades estan fetes d'un tub de quars i les seves dimensions habituals són 10 cm de longitud, i de 2 a 3 mm de diàmetre intern [212]. En la trampa hi haurà una retenció completa, o representativa, dels anàlits desorbits durant la primera desorció. A més a més, en aquesta primera desorció l'aigua i els gasos lleugers com l'oxigen poden ser purgats del tub d'adsorbent abans de la desorció utilitzant el mateix gas portador, a temperatura ambient. En aquesta primera etapa és possible aplicar una divisió de flux (*split*) prèvia a la focalització a la trampa criogènica. Aquest *split* (quantitatius) d'una porció de la mostra o per l'eliminació selectiva d'alguns volàtils no desitjats, és opcional per a mostres molt concentrades o bé, si el que es vol és recol·lectar una part de la mostra per a una posterior analisi.

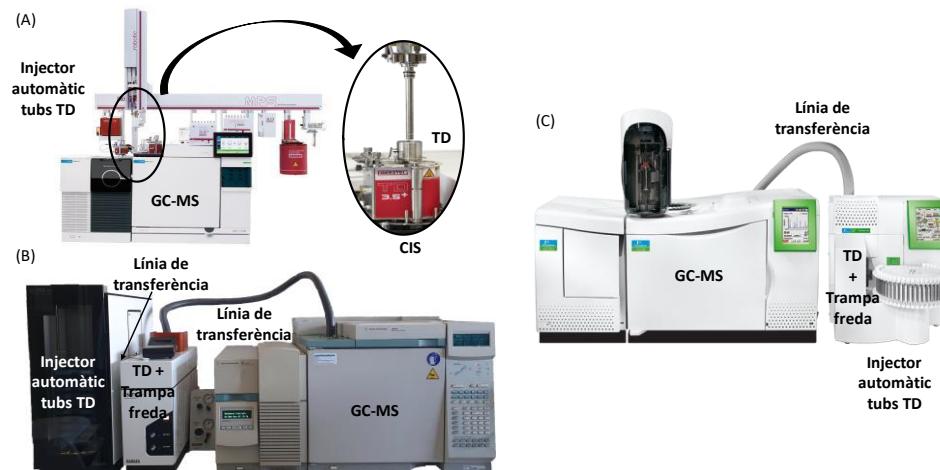
La desorció secundària (Figura 17) es basa en la completa desorció dels anàlits atrapats a la trampa criogènica i la conducció cap al sistema de GC. Aquesta desorció es duu a terme mitjançant un escalfament molt ràpid de la trampa a una temperatura relativament alta i mantinguda durant uns minuts, juntament amb un flux relativament baix de gas

portador. En aquest moment, es comença a enregistrar el cromatograma, ja que tots els anàlits (o una quantitat representativa) són conduïts cap al sistema analític en una banda estreta de vapor. El flux total que empeny els anàlits de la trampa cap al GC durant el temps d'escalfament és la suma del flux òptim per la separació cromatogràfica més el flux d'*split* optimitzat durant aquesta segona desorció (si n'hi ha). Aquest flux per a la desorció de la trampa criogènica s'aplica en la direcció oposada a la que els anàlits hi han quedat retinguts en la primera desorció. Com s'ha vist, en aquesta 2a desorció també és possible aplicar una divisió (quantitativa) d'una porció de la mostra, depenent del tipus de trampa criogènica emprada. En el cas de les trampes empaquetades, es recomana l'aplicació d'un *split*, ja que aquest tipus de trampes poden atrapar una quantitat d'anàlits més gran, si les comparem amb trampes capil·lars. Llavors, es necessita més flux per poder desorbir aquesta quantitat, i per tant, es precisen vàlvules de divisió de flux per tal d'adoptar ambdós fluxos [212]. En canvi, les trampes capil·lars en presentar característiques similars a les de les columnes permeten treballar a fluxos compatibles.

Pel que fa a l'equip per a dur a terme la TD de forma automatitzada, n'existeixen de diversos tipus disponibles sota el nom de diferents marques comercials, sent el de Markes International™, PerkinElmer® i Gerstel™ els més coneguts. A la Figura 18 es mostren unes imatges d'aquests tipus d'equipaments. Per una banda, l'equip Markes International™ TD Unity es connecta al sistema GC mitjançant una línia de transferència, la qual és una columna capil·lar (veure Figura 18). Una línia de transferència metàl·lica també connecta l'injector automàtic a la unitat de TD. Aquestes línies de transferència són escalfades elèctricament igual que la unitat de TD on està la trampa, que també és refrigerada elèctricament per tal de concentrar els compostos abans de la injecció al GC. El sistema de PerkinElmer®, el TurboMatrix Thermal Desorber, és similar al de Markes exceptuant que l'injector automàtic i la unitat de TD són un mateix equip i, per tant, no es necessita una línia de transferència. Per altra banda, en l'equip Gerstel™ TDU, la unitat de desorció tèrmica (TDU) s'acobra directament al sistema d'injecció en fred (CIS) de tipus PTV del GC, sense la necessitat de línies de transferència (veure Figura 18). Aquest sistema es basa en l'entrada dels compostos al GC mitjançant un programa de temperatura refrigerat amb nitrogen líquid. A més a més dels tubs adsorbents, amb aquest sistema també es pot emprar la desorció tèrmica directa de mostres sòlides o d'altres dispositius com els de la SBSE.

Aquests sistemes han estat àmpliament utilitzats per a la determinació de diferents contaminants orgànics atmosfèrics retinguts en adsorbents sòlids. Per exemple, en el nostre grup de recerca l'equip de Markes TD Unity ha estat emprat per a la determinació en mode actiu de fins a 99 VOCs procedents de les emissions d'una planta d'aigües

residuals industrial amb recuperacions majors al 95% per la majoria de compostos [57], o per determinar una trentena de VOCs de l'atmosfera d'una zona industrial del Camp de Tarragona emprant un mostreig passiu [253]. Tot i l'elevada aplicabilitat d'aquest tipus d'equipament, quan s'utilitza per a la determinació de compostos semivolàtils pot presentar alguns inconvenients ja que la temperatura de les línies de transferència no es pot augmentar a més de 200 °C i per tant, es poden produir efectes de memòria degut a la condensació dels anàlits menys volàtils en aquestes línies. Així doncs, l'altre tipus de sistema, el desenvolupat per Gerstel™, permet la desorció dels compostos sense l'ús de línies de transferència per entrar a la columna de GC. Per exemple, Veenaas et al. [197] van desenvolupar un mètode per a la determinació de diversos VOCs, entre els quals hi ha compostos del sabor i fragàncies, en mostres interiors fent servir aquest tipus d'instrument.



**Figura 18.** Equips més comuns de desorció tèrmica: (A) Gerstel™ TDU, (B) Markes International™ TD Unity, i (C) PerkinElmer® TurboMatrix TD.

Així doncs, la TD té un potencial molt elevat de preconcentració i si s'utilitza conjuntament amb tècniques de mostreig basades en l'adsorció, com els tubs adsorbents, i la desorció és duu a terme en dues etapes, els factors de concentració poden ser superiors a 100. Com ja s'ha anat observant al llarg d'aquesta secció, la TD s'utilitza de forma general per a l'extracció dels VOCs de la fase gasosa de l'aire retinguts en adsorbents sòlids, independentment del tipus de tècnica en que estigué basat. Tot i això, com ja s'ha comentat, la TD no és una tècnica massa estesa per a l'extracció de compostos menys volàtils degut a les limitacions que presenta. El tipus d'adsorbents que generalment s'usen per als VOCs mostren una desorció menys eficient per als contaminants semivolàtils i efectes de memòria, ja que el tub no pot ser escalfat a les

temperatures necessàries per a la seva desorció. A més a més, en escalfar-se a temperatures tan elevades, es poden produir contaminacions al sistema o bé s'han d'aplicar fluxos de divisió per evitar-ho, augmentant doncs els límits de detecció dels compostos.

### 1.2.1.2. Tècniques de determinació

Fins ara s'han descrit els principals tipus i tècniques de mostreig i preconcentració dels contaminants orgànics atmosfèrics presents en mostres de la fase gasos de l'aire. Així doncs, en aquest apartat es presenta una breu revisió de les tècniques de separació i detecció més emprades per a la seva subseqüent determinació, sent la cromatografia de gasos la principal tècnica més utilitzada. Tot i això, en certes aplicacions, com ara per la determinació de certs contaminants atmosfèrics, com els carbonils o compostos d'elevat pes molecular (per exemple alguns PAHs), es poden emprar altres tècniques de determinació, com la cromatografia de líquids. Degut a que aquestes altres tècniques apareixen de forma minoritària a la bibliografia, no se'n farà referència en aquest apartat i per tant, aquest es centrarà en la GC. Així doncs, una alternativa és la derivatització d'aquests compostos prèviament a l'anàlisi GC per tal de boquejar els grups polars i augmentar la volatilitat i, per tant, la sensibilitat del mètode. Com ja s'ha anat esmentant anteriorment, normalment els compostos són derivatitzats en el propi adsorbent sòlid del dispositiu emprat en el mostreig.

La cromatografia de gasos és la tècnica més adequada per a la determinació de compostos volàtils i per tant, es caracteritza per ser una de les tècniques més emprada en la determinació de contaminants atmosfèrics en mostres d'aire. Com ja s'ha comentat anteriorment, aquesta tècnica presenta una elevada compatibilitat amb la majoria de tècniques de mostreig i preconcentració descrites, en especial amb les que s'empra la desorció tèrmica com a tècnica d'extracció ja que el sistema d'injecció del GC i el flux de desorció és fàcilment adaptable al flux de la columna cromatogràfica i, en certs casos, tota la mostra pot ser transferida a la columna, augmentant així la sensibilitat del mètode. Tot i això, quan la mostra a injectar prové de la desorció líquida, el sistema d'injecció més utilitzat és *l'split/splitless*, encara que si el que es vol augmentar la sensibilitat, tècniques d'injecció de grans volums (LVI, de l'anglès *Large Volume Injection*) com la injecció *on-column* (OC) o la injecció de vaporitzador de temperatura programada (PTV, de l'anglès *Programmed Temperature Vaporizer*) ja que permeten la introducció de volums de fins a 50 µL, mentre que els volums d'injecció habituals estan entre 1 i 5 µL.

El tipus de columnes més utilitzades en aquests tipus d'anàlisi són les capil·lars amb fases estacionàries no polars, com les de polidimetilsiloxà o les de (5%-fenil)-polidimetilsiloxà, de 30 o 60 metres i amb diàmetres interns de 0.25 o 0.32 mm. Aquest tipus de columnes presenten una bona separació dels compostos i són resistentes als possibles oxidants presents en les mostres. Tot i això, quan l'interval de compostos a determinar és força ampli, és habitual utilitzar columnes de major llargada i diàmetre, per tal que pugui tenir lloc la separació amb una bona resolució. Així doncs, per exemple, s'han emprat columnes de (5%-fenil)-polidimetilsiloxà de 60 m de llargada i 0.32 mm de diàmetre intern per a la determinació de prop d'un centenar de VOCs en mostres d'aire [14,22,57,191].

Tot i això, de vegades, la complexitat de la mostra proporciona diversos problemes per a la identificació i quantificació dels compostos d'interès ja que els pics cromatogràfics es poden solapar amb altres compostos o amb altres components presents a la matriu i, per tant, no es puguin resoldre mitjançant la GC monodimensional. Així doncs, per resoldre aquesta problemàtica, va sorgir la cromatografia de gasos en dues dimensions (GCxGC) com una potent tècnica analítica. Aquests sistemes consten de dues columnes i d'un modulador, generalment criogènic, que acumula i atrapa els anàlits provinents de la primera columna i allibera ràpidament cada fracció a la segona columna. En la primera dimensió s'utilitzen columnes apolars o mitjanament polars d'entre 15 i 30 m i 0.25 i 0.32 mm de diàmetre intern, en canvi, la columna de la segona dimensió és molt més curta, estreta i polar (0.5 – 2 m i 0.1 mm de diàmetre). Aquests sistemes GCxGC han estat àmpliament aplicats en la caracterització de contaminants orgànics atmosfèrics. Per exemple, Lewis et al. [267] van aconseguir la separació i classificació de més de 500 VOCs presents en atmosferes urbanes. Veenaas et al. [197] van emprar la tècnica de GCxGC-ToF-MS per a l'anàlisi dirigida i no dirigida per a la identificació dels contaminants presents en una mostra interior d'aire arribant a límits de detecció d'entre els 12 i els 800 pg.

La GC es pot combinar amb diferents tipus de detectors, depenent dels compostos a determinar i de les necessitats i/o objectius de l'anàlisi. Per una banda, la GC es pot combinar amb els detectors més clàssics com serien el detector de ionització de flama (FID) o el detector de captura d'electrons (ECD), sent el FID el més emprat. També s'han emprat altres detectors més específics per tal d'augmentar la selectivitat d'alguns compostos, com el detector de nitrogen-fòsfor (NPD) o el detector de quimioluminescència de nitrogen (NCD). Per altra banda, d'ençà el desenvolupament de l'espectrometria de masses (MS) a mitjans dels anys cinquanta, aquest acoblament s'ha considerat una tècnica molt útil, i a vegades necessària, per a la determinació de

contaminants orgànics en mostres d'aire. Tot i això, no és fins als darrers 25 anys en què ha esdevingut una de les tècniques analítiques més popular i utilitzada.

Així doncs, els detectors de MS o de MS en tàndem (MS/MS) són els més habituals en aquest tipus d'anàlisi, ja que proporcionen una selectivitat i sensibilitat més elevades en comparació amb els detectors clàssics. La GC pot separar els diversos tipus d'anàlits però els detectors convencionals no sempre poden detectar-los de manera selectiva, mentre que la MS pot detectar selectivament els compostos, per tant els avantatges són obvis, permetent la identificació i quantificació d'aquests compostos a nivells de sub-ng. Pel que fa al sistema de ionització en GC-MS, la ionització per impacte electrònic (EI) és la tècnica més emprada i, per tant, universal. Aquesta tècnica presenta l'avantatge d'obtenir els espectres característics i reproduïbles dels compostos i, per tant, de poder-los comparar amb llibreries per a la seva identificació. Tot i això, s'han utilitzat altres tècniques, com la ionització química (CI) per tal d'ampliar el tipus de compostos que poden ser analitzats per MS ja que proporciona una millor sensibilitat per alguns compostos (reduïx relacions senyal/soroll), permetent la determinació de compostos més polars, de gran pes molecular o termolàbils.

Pel que fa als analitzadors utilitzats en la MS acoblada a la GC, a la bibliografia se'n troben diversos tipus que han estat emprats per a la determinació de diferents contaminants atmosfèrics. El més habitual és el quadrupol simple (Q o q) ja sigui en el mode d'adquisició *full-scan* o *single ion monitoring* (SIM), sent el primer mode emprat per obtenir la informació completa de la mostra i identificar estructures mentre que el segon augmenta la sensibilitat de la tècnica. Tot i això, en alguns casos s'empra el mode *full-scan* per no perdre informació degut a l'elevat nombre de compostos presents en el cromatograma. També s'han emprat altres tipus d'analitzadors com la trampa de ions (IT) [268,269] o el triple quadrupol (QqQ) [217,270] però en menys freqüència en comparació amb l'ús del quadrupol simple. Aquests dos detectors presenten una elevada sensibilitat i selectivitat, la IT permet realitzar MS<sup>n</sup> en el temps mentre que el QqQ realitza MS/MS en l'espai. El detector de temps de vol (ToF) també s'ha aplicat per a l'anàlisi de mostres d'aire, a diferència dels esmentats fins ara, aquest proporciona una alta resolució de les masses fet que resulta atractiu per a la identificació de desconeguts a partir de la seva massa exacta i, per tant, més selectivitat respecte al Q. Per exemple, Byliński et al. [271] van utilitzar un mètode basat en la GCxGC-ToF-MS per a la identificació dels VOCs emesos en les diferents unitats de processament d'una depuradora d'aigües residuals per tal de dur a terme un estudi complet de l'avaluació del risc per a la salut dels empleats i dels residents de les zones veïnes.

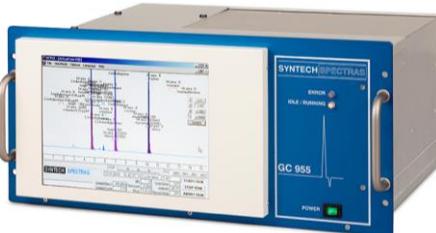
- **Tècniques d'anàlisi *on-line* i/o *in-situ***

La determinació en línia o a temps real dels contaminants volàtils presents en l'atmosfera és d'importància degut a la preocupació creixent de la població en general, pels problemes mediambientals que generen i la toxicitat que presenten, així com pel control de les regulacions en matèria de legislació ambiental.

D'aquesta manera, l'anàlisi en línia és especialment útil per estudiar les variacions dels nivells dels contaminants atmosfèrics al llarg del temps, així com per detectar al moment nivells puntuals elevats de contaminació que es poden produir a l'atmosfera i proporcionar una resposta adequada a aquest problema. Així doncs, aquest tipus de tècniques analítiques són generalment emprades en les estacions fixes per al control de la qualitat de l'aire, així com per a diferents estudis de camp que es vulguin realitzar *in-situ*.

El tipus d'instrumentació requerida per aquest tipus d'anàlisi ha de permetre la seva utilització *in-situ* i de forma contínua amb uns resultats fiables. A més a més, també ha de permetre la separació dels compostos orgànics per a la seva determinació i, per tant, la GC és una tècnica excel·lent i de les més adequades per a aquests propòsits. Així doncs, s'han desenvolupat cromatògrafs de gasos portàtils per tal de proporcionar una alternativa més simple i econòmica als models existents utilitzats en els laboratoris d'anàlisi. Tot i això, en la gran majoria dels casos, i com s'ha comentat anteriorment en l'apartat de mostreig, en aquests sistemes també és necessari un pas previ de preconcentració degut als nivells en els quals es troben els compostos orgànics a l'aire. Així doncs, aquest mostreig i preconcentració és normalment de forma contínua o *on-line* amb el sistema d'anàlisi. Per altra banda, hi ha tècniques que no poden ser acoblades en línia, o bé pels propòsits i/o objectius de l'estudi. En aquests casos, la mostra d'aire és presa i analitzada *in-situ* immediatament després per un cromatògraf portàtil, fent una anàlisi més ràpida i reduint, o fins i tot suprimint, algunes limitacions relacionades amb l'estabilitat dels compostos i les possibles contaminacions en l'emmagatzematge o transport [229]. A la Figura 19 es mostren dos tipus d'instruments emprats en aquests tipus d'anàlisis *on-line* i/o *in-situ*. El primer (Figura 19, A) és un tipus de GC que permet l'anàlisi *on-line* de diversos VOCs i que tot i ser més petit que un cromatògraf estàndard, està generalment fixe a un lloc en concret. Aquest tipus és el més emprat en les estacions que avaluen la qualitat de l'aire de diferents indrets, com la XVPCA. El segon (Figura 19, B) és un GC portàtil el qual permet l'anàlisi *in-situ* en el lloc desitjat.

(A)



(B)

**Figura 19.** Equips de GC fixes *on-line* (A) i portables *in-situ* (B)

Tal com s'ha comentat anteriorment, l'enriquiment en adsorbents sòlids és una de les tècniques més emprades per aquest tipus d'anàlisi i tot i que habitualment es du a terme de manera *off-line* també és àmpliament utilitzada com a pas de preconcentració en els sistemes *on-line* per tal de determinar els compostos orgànics de l'aire a nivells traça [202,272–275]. En la majoria d'aquests sistemes l'aire és aspirat de manera automàtica a un flux i durant un temps determinat i és conduït a través d'una trampa amb adsorbent o diversos adsorbents sòlids on els compostos hi queden retinguts. Posteriorment, aquesta trampa és escalfada i els compostos desorbitats són conduïts a la columna cromatogràfica per a la seva separació i detecció de forma contínua. Tot i això, diversos autors han utilitzat diferents estratègies o modificacions d'aquest procediment general. Per exemple, Li et al. [276] van emprar un equip en línia personalitzat de GC-MS/FID on la preconcentració de l'aire es duia a terme en una trampa d'adsorbent refredada a -150 °C on hi condensaven els anàlits després d'haver eliminat tot el CO<sub>2</sub> i la humitat de l'aire per tal que aquesta no solidifiqués per congelació i obturés la trampa. El sistema cromatogràfic constava de dues columnes, una on es van separar els compostos més lleugers (C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub>) i s'analitzaven amb FID i l'altra columna on se separaven els compostos més pesats i es detectaven amb MS. Aquest sistema va permetre determinacions horàries contínues de 96 VOCs amb límits de detecció entre els 0.002 i 0.070 ppbv. Per altra banda, Wang et al. [277] van utilitzar dos tipus de trampes diferents en paral·lel mantingudes a 30 °C durant el mostreig. Un cop mostrejat, es va aplicar una purga amb He per tal d'eliminar l'excés d'aigua i CO<sub>2</sub> i posteriorment les trampes van ser escalfades ràpidament a 250 °C i els fluxos procedents de cada trampa van ser introduïts en dues columnes diferents amb detectors FID on s'hi van analitzar les fraccions corresponents a C<sub>3</sub> – C<sub>7</sub> i C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>, respectivament, obtenint valors de reproductibilitat del mètode inferiors al 2%.

En aquest sentit, hi ha disponibles analitzadors *on-line* comercials els quals són cromatògrafs de gasos portàtils dissenyats especialment per a la determinació dels BTEX *in-situ*. Aquests sistemes també utilitzen el bombeig de la mostra a través d'una trampa

reblerta amb adsorbent la qual és desorbida tèrmicament i transferida al cromatògraf que incorpora un detector FID o bé un detector de fotoionització (PID). Per altra banda, també existeixen altres tipus d'analitzadors BTEX *on-line* que no utilitzen trampes d'adsorbents sinó que fan servir *loops* per al mostreig i la posterior injecció a la columna cromatogràfica [278]. L'avantatge principal és la rapidesa en els resultats ja que els temps d'anàlisis són curts, entre 15 i 30 min, i per tant, la possibilitat d'obtenir sèries de mostres i poder comparar i interpretar les dades obtingudes gairebé a temps real. Per exemple, Healy et al. [262] van emprar un *Airpointer miniGC BTX analyzer* el qual preconcentrava gairebé 3 L d'aire proporcionant dades de concentracions de BTEX amb un temps de resolució de 15 min. Tot i això, l'inconvenient principal és el cost de l'equipament, així com la necessitat d'un espai condicionat adequadament, ja que és necessària una temperatura de treball constant.

Tal com s'ha comentat anteriorment, els cromatògrafs de gasos portàtils també poden ser utilitzats amb altres tipus de tècniques de mostreig i preconcentració per a l'estudi de camp *in-situ* en llocs remots. Per exemple, la tècnica de SPME ha sigut àmpliament utilitzada per a la determinació *in-situ* de diferents compostos orgànics presents a l'aire [229,269,279]. En aquest sentit, altres tècniques com NTME [240,280] o els tubs estàndard de desorció tèrmica reblerts amb adsorbents [281,282] també han sigut aplicades amb èxit en aquest tipus d'anàlisis.

A part de les tècniques basades en la cromatografia de gasos esmentades fins ara, existeixen altres tipus de tècniques instrumentals aplicades a la determinació *on-line* de VOCs en mostres atmosfèriques, com per exemple l'espectrometria de masses. En aquest tipus de tècniques, la mostra d'aire és transferida a través d'un tub, normalment de PTFE, directament de la pressió atmosfèrica al buit dins de l'espectrómetre de masses amb l'ajuda d'una bomba auxiliar per introduir-la contínuament al sistema d'entrada.

Aquest tipus de sistemes de mostreig directe d'aire presenten diverses opcions disponibles per a la ionització dels analítics abans de la detecció. Per exemple, la tècnica MS de reacció de transferència de protons (PTR-MS) ha sigut àmpliament utilitzada fent servir un quadrupol com a analitzador ja que proporciona mesures ràpides i sensibles de VOCs a l'aire [283–286]. Tot i això, l'inconvenient principal d'aquesta tècnica és que els compostos isomèrics i isobàrics no poden ser distingits i, per tant, no poden ser mesurats individualment. En aquest sentit, altres tècniques basades en la ionització química com la ionització química a pressió atmosfèrica (APCI) o la ionització química a baixa pressió (LPCI) han demostrat ser una eina valiosa per a la mesura directa dels VOCs presents a l'aire. Independentment de la font utilitzada, APCI o LPCI, es poden acoblar

espectròmetres de masses de triple quadrupol per a la detecció i quantificació dels analítis a través de MS/MS [287]. En aquest cas, el desavantatge és l'elevat cost dels instruments. Altres tècniques de MS *on-line* com l'espectròmetre de masses amb introducció per membrana (MIMS), que es basa en l'ús d'un tub de PDMS per a la transferència difusiva de VOCs o SVOCs a la regió de ionització, també ha sigut utilitzada per a la quantificació d'aquest tipus de compostos orgànics [288].

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

#### 1.2.1. Contaminants presents a la fase particulada de l'aire

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

Tal com s'ha anat comentant anteriorment, els compostos orgànics adherits a la matèria particulada de l'aire són generalment aquells que presenten característiques semivolàtils i que, per tant, es poden trobar a la fase vapor o bé, més generalment, adherits a la superfície de les partícules en suspensió. Aquest grup de compostos és considerat un grup minoritari de contaminants atmosfèrics tot i que engloba diversos grups de compostos orgànics. Es considera minoritari ja que, en comparació amb els contaminants majoritaris previament comentats, les concentracions en què són detectats a l'atmosfera són molt baixes. Tot i estar presents a petites concentracions, tenen efectes bastant importants sobre la salut dels humans exposats.

Aquests tipus de compostos presenten un pes molecular elevat com per exemple els hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), les dibenzodioxines i dibenzofurans policlorats (PCDDs i PCDFs) o els bifenils i naftalens policlorats (PCBs i PCNs), entre d'altres, i la majoria d'ells estan inclosos en el grup dels anomenats contaminants orgànics persistents (POPs) [69]. Com ja s'ha comentat anteriorment, la particularitat comuna d'aquests compostos és la baixa degradació que presenten i, per tant, que romanen elevats períodes de temps en el medi. Així doncs, poden ser dispersats recorrent llargues distàncies arrossegats per les corrents atmosfèriques sense patir cap canvi en la seva estructura, arribant a ser detectats a indrets molt llunyans respecte al seu focus emissor. Finalment, per deposició acaben arribant al sòl o a les aigües superficials, contaminant així els organismes que hi viuen i/o se n'alimenten. Com que la majoria d'ells són bioacumulables, les concentracions trobades en els teixits d'aquests animals poden ser molt més elevades que les trobades en el propi medi contaminat.

Així doncs, per tal de fer front a aquest tipus d'anàlisis, s'ha inclòs en aquest apartat una revisió general de les tècniques analítiques més àmpliament emprades aquests últims anys, incloent tant els diferents mètodes de mostreig, tècniques d'extracció i neteja, en cas necessari, així com les tècniques instrumentals més utilitzades en la bibliografia per a l'anàlisi de diversos grups de contaminants orgànics que poden estar presents a la fase particulada ( $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$ , TSP, etc.) de l'aire exterior. Aquesta revisió es presenta en format d'article científic, el qual ha estat publicat per la revista *Trends in Analytical Chemistry* 122 (2020) 115707.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

*1.2.2.1. Analytical methods for determining organic compounds present in the particulate matter from outdoor air*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

## ANALYTICAL METHODS FOR DETERMINING ORGANIC COMPOUNDS PRESENT IN THE PARTICULATE MATTER FROM OUTDOOR AIR

Alba Maceira<sup>a</sup>, Rosa Maria Marcé<sup>a\*</sup> and Francesc Borrull<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry, Campus Sesceletes,  
Faculty of Chemistry, Universitat Rovira i Virgili, Marcel·lí Domingo s/n,  
43007 Tarragona, Spain

<sup>b</sup> EURECAT-CTQ, Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona, Spain

### Abstract



Different analytical techniques can be used to chemically characterize the atmospheric particulate matter, and to provide information about the concentration range, sources, fates and distributions of different atmospheric pollutants. This review describes the available and currently most-used analytical methods for PM characterization. Although it is not an exhaustive study about the whole characterization of the air PM, some particular case studies are presented. Most of the methods described are mainly based on gas chromatography, although techniques such as liquid chromatography or others, such as Fourier transform infrared spectroscopy, are also presented. Moreover, sample pre-treatments, extraction and clean-up techniques and the mentioned determination techniques are described and discussed, showing their main features as well as their advantages and drawbacks. Therefore, this review could be a useful guide for readers to choose the most suitable techniques for their purposes since it reports different advances in PM characterization during the last decade.

**Keywords:** Particulate matter, analytical techniques, outdoor air, organic contaminants, atmospheric samples.

## 1. Introduction

Air pollution has become an important environmental issue around the world, and concern about the connection between atmospheric contamination and social and health problems has increased over the last decades. A relationship has been observed between the concentration of some of the compounds present in the air and diseases and mortality, as well as human irritation and psychological stress [1]. Therefore, it is important to consider the anthropogenic and biogenic sources, as well as the fate, distribution and pathways that release atmospheric pollutants into the environment.

Although the atmosphere is a complex mixture of gases, liquids and solids and the organic contaminants present in the air can be distributed in all these different phases, this study focuses on processes for determining the different organic pollutants present in the suspended particulate matter (PM) of outdoor air. These atmospheric particles can originate from both natural and anthropogenic sources and can be emitted directly into the atmosphere (primary sources) or be formed by several chemical reactions from gaseous sources (secondary sources) [2]. Therefore, their origin could be due to different activities and their diffusion is highly influenced by meteorological conditions, such as ambient temperature, humidity or the speed and direction of the wind. These particles can originate from different industrial activities on the ground or on raw materials, abrasion of several products stored in outdoor environments, re-suspension of dust and soil and their transportation by the ambient air, and combustion, which can release fine particles [3]. There are also several studies performed in different cities around the world that have identified the combustion of motorized road vehicles as one of the major PM emission sources [2,4–6]. In addition, different organic compounds can also be adhered in the PM which can modify their chemical composition through different transformation processes [7].

Despite the possible differences in chemical composition and morphology, PM is usually classified by its aerodynamic diameter. This is important for estimating the possible health effects due to the deposition of PM in the respiratory system and also for regulating it based on air quality [7,8]. The total suspended particles (TSP) range from 0.005 to 100  $\mu\text{m}$  [7]. Depending on their diameter, they can be grouped as inhalable aerosols ( $\text{PM}_{10}$ ) with diameters equal or less than 10  $\mu\text{m}$ , which are capable of penetrating the respiratory system and can be deposited in thoracic part of the lower respiratory tract; or fine aerosols ( $\text{PM}_{2.5}$  or  $\text{PM}_1$ ), which have diameters equal or less than 2.5 and 1  $\mu\text{m}$ , respectively, and can enter the innermost region of the lungs [7–10]. Fine aerosols are considered to be the major contributor to health effects due to their potential to

penetrate. However, over recent years attention has been paid to the ultrafine aerosols ( $PM_{0.1}$ ), which can enter up to the alveoli and also enter the bloodstream [7–9]. Moreover, particle matter size distribution together with the chemical composition of the particle can provide useful information for understanding the pollution sources, formation mechanisms, distributions and the transportation patterns of both the particles and the organic contaminants adhered to them.

In addition to the importance of PM being deposited in the respiratory tract, as mentioned above, these particles present in the air can contain a lot of chemical substances adhered to them, such as heavy metals and many volatile and semi-volatile organic compounds, among others. Therefore, these contaminants present in the PM can also enter into the human body and be absorbed directly into the bloodstream, which has several health effects for humans [11–15]. Therefore, it is necessary to monitor and control the ambient levels of different sized particles and the chemicals present in the PM. Organizations and institutions from several countries have adopted different guidelines to provide a basis for setting standards and limiting airborne particulate pollution. For example, different reference guidelines for controlling the PM concentration are: the World Health Organization (WHO) Air Quality Guidelines (AQG) [10], the United States Environmental Protection Agency (USEPA) National Ambient Air Quality Standard (NAAQS) [16] and the European Union (EU) Limit Values for Air Quality (LVAQ) [17–19]. In most of these guidelines, the concentration of PM is expressed in  $\mu g m^{-3}$  and averaged over a 24 h sampling period. As an example, the WHO AQG limited the annual mean of  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  to 50 and 25  $\mu g m^{-3}$ , respectively, the USEPA NAAQS established a limit of 50  $\mu g m^{-3}$  for  $PM_{10}$  and 35  $\mu g m^{-3}$  for  $PM_{2.5}$ . On the other hand, EU LVAQ also gives a value of 50  $\mu g m^{-3}$  as the limit for  $PM_{10}$  concentrations, while the value for  $PM_{2.5}$  was 25  $\mu g m^{-3}$  as an annual mean. All of these values are based on clinical, toxicological and epidemiological evidence and were established by determining the concentrations with the lowest observed adverse effect level (LOAEL) [11].

Moreover, apart from these regulations that control the concentration of different PM fractions in ambient air, there are others that establish objective values for specific compounds present in these particles. For example, several countries have limited the immission levels of benzo[a]pyrene (BaP) in the ambient air, since it was classified as a probable human carcinogen by the International Agency for Research on Cancer (IARC) [20]. The European Community has established a limit value of 1  $ng m^{-3}$  for the total content in the  $PM_{10}$  fraction averaged over a calendar year [21]. Meanwhile, other institutions like USEPA recommended determining several compounds to establish a list of priority pollutants but without a limit value [22]. Moreover, other compounds such as

polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) or polychlorinated biphenyl (PCB) congeners do not have a specific EU Directive for their regulation in outdoor air, but they have an assigned toxicity equivalence factor (TEF) determined by the WHO to be able to evaluate the possible human health risk when they are ingested by humans [23]. This is also the case of the non-regulated PAHs, which also have an assigned TEF value which is used to calculate the BaP equivalents (BaP-eq) for the risk assessment calculations [20].

In this context, the main objective of this paper is to provide an overview of the analytical methods commonly used for characterizing and determining several organic compounds that can be present in the particulate matter from outdoor air. These organic compounds includes widely studied families in this type of samples such as PAHs and their derivatives, PCCD/Fs and PCBs, among others, as well as less studied compounds in PM samples like psychotropic substances, musks, several polar compounds, high production volume chemicals (HPVCs), etc.. Moreover, we also describe some less commonly used analytical techniques also employed for this type of PM analysis. In the sections below we describe several sampling, extraction, clean-up and determination techniques used mainly in the last decade to determine these pollutants in this type of samples. In addition, during the description, we will briefly discuss the choice of the different techniques depending on the purpose of the analysis.

## 2. Sampling methods

As mentioned before, an atmospheric particulate matter sample is a complex sample that contains many chemical compounds, as well as some of the target compounds at low concentration levels. Therefore, the sampling process is the most critical step in the analytical procedure, and can determine the success or failure of the experimental results obtained. Losses, interferences, contaminations or artefact formations might occur during the sampling procedure or sample transportation due to careless handling, thus erroneous results can be derived from an improper use of sampling filters [7]. The sampling filters can contain traces of target compounds that may be present in the samples or may lead the compounds to react with other species. Therefore, a pre-treatment of the sampling filters like solvent or thermal clean-up can be used in order to eliminate these possible interferences. The selection of a sampling method and/or the subsequent analytical method depends on the objectives of the study, as well as a compromise between the sensitivity and selectivity required, the information to be obtained, the available equipment, and the sampling site, among others. There are two types of sampling and subsequent analysis of the atmospheric particles depending on the

purpose: (i) on-line methods – methods generally based on sampling and automated measurements of the amount of PM at the same site, as well as some chemical composition of the particles; and (ii) off-line methods – methods based on the sample collection in the sampling site, the transportation and the analysis of the chemical composition of the PM in the laboratory.

Generally, the on-line methods are used to collect and measure the PM concentration with short resolution times (<1 h) providing advantageous information of the real-time chemical characterization of the atmosphere. Simple pre-treatment can be included, thus the possible contamination problems are minimized. Therefore, they could be a useful tool for studies about the source and formation of atmospheric PM. However, the high cost of the instruments is a limiting factor. There are several instruments that can quantify the mass distribution (eg. PM<sub>0.1</sub>, PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>) and chemical composition of volatile and semi-volatile fine PM present in the atmosphere, such as the aerodyne aerosol mass spectrometer (AAMS), single particle mass spectrometer (SPMS), aerosol time of flight mass spectrometer (ATOFMS) or particle analysis by laser mass spectrometry (PALMS), among others. Galvão et al. [7] reviewed and described several analytical techniques for characterizing PM. The working mode of the AAMS is based on the thermal ultra-high vacuum vaporization of PM followed by vapor molecule ionization by electron impact (EI) ionization source, and the ions are quantified via mass spectrometry [24]. The instrument is equipped with a quadrupole (Q) and a time-of-flight (TOF) working alternately, which can quantitatively determine the composition of the chemicals present in the PM and the chemical mass distribution in terms of aerodynamic diameter, respectively [24,25]. Allan et al. [26] employed an AAMS in the city of Edinburgh (UK) to study the production, processing and fate of aerosol in the large-scale urban environment. They measured the nitrates, sulfates and different organic fragments representing different types of chemical species in the size-resolved mass distributions, such as aromatic and non-aromatic hydrocarbons, aldehydes and ketones, alcohols and carboxylic and dicarboxylic acids depending on the m/z channel acquired. The method's detection limit obtained in this study for organics with sampling periods of 15 min was 0.041 µg m<sup>-3</sup>. Therefore, this technique is useful for studying the mass loadings and distributions of different chemical species in the PM over a period of time.

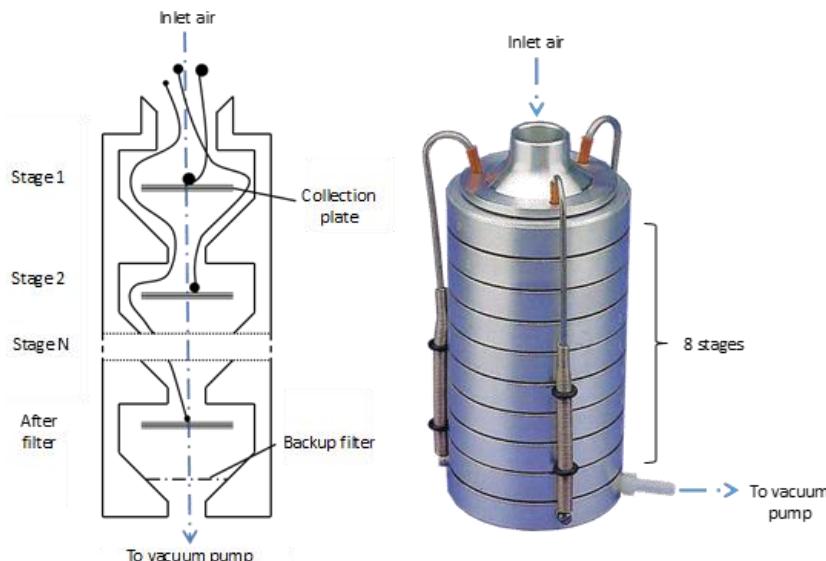
On the other hand, off-line methodologies usually provide more specific information for the chemical characterization of the atmospheric PM despite its complexity. Once the sample is collected in the filter, it must be transported to a specific laboratory. Once the sample is in the laboratory, the most common methods for determining the organic contaminants present in the PM sampled are based on analytical techniques such as gas

chromatography (GC) or liquid chromatography (LC) coupled to mass spectrometry (MS) high-resolution mass spectrometry (HRMS) or tandem mass spectrometry (MS/MS). Other techniques including nuclear magnetic resonance (NMR) or Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) are also used but to a lesser extent. These analytical techniques require long sampling times (from hours to days) because the contaminants to be determined are present at low concentration levels. However, off-line sampling methodologies are more suitable for studying the concentration of specific compounds. These methodologies require, like the previous ones, the selection of an inlet PM size for the sampling equipment and a filter to collect the PM sample.

The sampling equipment generally operates in active mode and is equipped with a suction pump, an air inlet and a retention element that selects the fraction of interest according to the particle size of the aerosol desired. The sampling flow and time are variables that can be chosen depending on the objectives of the study and they will determine the final sample volume that has passed through the retention filter and therefore, the analyte concentration. In general, there are several types of air PM samplers depending on the flow-rates that they operate with. The most typical are low volume samplers and high volume samplers, both operate from a few to 24 or 48 hours. The low volume samplers work with flow-rates of 1 or 2  $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$  [27], while high volume samplers work with flow-rates from 25 to 100  $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$  [28].

A compromise has to be made between the sampled volume and the collected PM to ensure the representativeness of the sample. As mentioned before, the air inlet part of the sampler is what determines the size of the particles that enter and are retained in the filter. Moreover, there are some air samplers called “cascade impactors” (Fig. 1) also connected to a suction pump that fractionate the different sizes of the PM present in the air in a single sampling so each fraction can be characterized [3,29,30]. Fig. 1 shows a schematic view of a “cascade impactor” air sampler, as well as a picture of a real cascade impactor sampler. As can be seen there, different material substrates and filters can be used in the collection plates in order to collect the desired particle fraction depending on the particle analysis method used. For example, Zhu et al. [12] collected four PM fractions ( $d > 10 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m} \geq d > 2.5 \mu\text{m}$ ,  $2.5 \mu\text{m} \geq d > 1.0 \mu\text{m}$  and  $d \leq 1.0 \mu\text{m}$ ) simultaneously onto quartz fibre filters using a cascade impactor connected to a high-volume sampler with a flow-rate of  $24 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  during 6 days to determine polychlorinated naphthalenes (PCNs) in the atmosphere of Beijing, China. They obtained higher amounts of  $\text{PM}_1$  compared to the other fractions, as  $\text{PM}_1$  contributed nearly 63.5% of the total PM mass. Moreover, this fraction is the one that contains a higher concentration of PCNs. These compounds may therefore tend to be adsorbed onto finer PM probably due to their higher surface area.

Amador-Muñoz et al. [31] determined PAHs using a cascade impactor with six stages with the following particle diameter ranges:  $10 \geq d \geq 7.2 \mu\text{m}$  (stage 1),  $7.2 > d \geq 3.0 \mu\text{m}$  (stage 2),  $3.0 > d \geq 1.5 \mu\text{m}$  (stage 3),  $1.5 > d \geq 0.95 \mu\text{m}$  (stage 4),  $0.95 > d \geq 0.49 \mu\text{m}$  (stage 5) and  $d < 0.49 \mu\text{m}$  (stage 6) connected to a low-volume sampler operating at a flow-rate of  $1.13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$  for 24 h. They studied the PM seasonal behaviour with the amount mass of the particle, and found it was higher in the dry season for all the particle diameter ranges. Furthermore, they observed that light PAHs were distributed mainly in larger particles, while heavy PAHs were associated with smaller particles in both seasons, dry and wet. Therefore, the cascade impactors provide more information on the distribution of the compounds in the different fractions of the PM but each fraction must be analysed separately while in the total sampling it is only necessary to perform one analysis.



**Figure 1.** Schematic view of a “cascade impactor” air sampler.

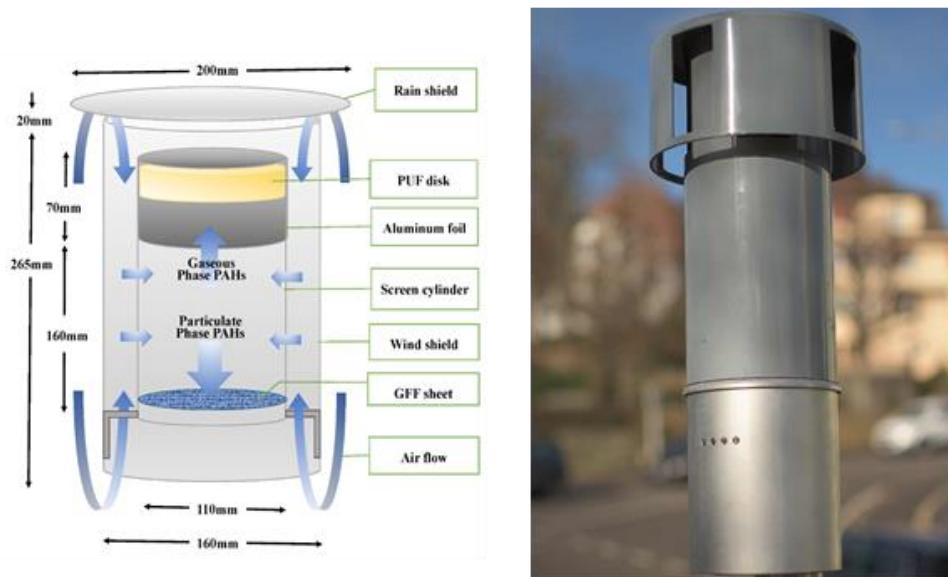
As mentioned above, a filter is usually used to collect the PM from the air. The filter must have several characteristics according to its chemical, thermal and mechanic stability, inertness, sampling efficiency, flow resistance, loading capacity and the concentration of the target compounds present in the filter itself (blank) [7]. Therefore, the preferred materials for the PM sampling for organic contaminants determination are glass fibre filters (GFFs) or quartz fibre filters (QFFs) [7]. As mentioned before and as can be seen in Table 1, a thermal pre-treatment of these filters is common by heating them in a muffle at temperatures between 450 and 600 °C before the sampling, depending on the compounds to be determined, to eliminate the contaminants that may be present.

An advantage is that they have low resistance to airflow during the sampling process. However, higher blank levels are usually found when GFFs are compared with QFFs [7]. Apart from these filters, other authors such as Goudarzi et al. [32] used another type of filter to retain the ambient PM in the sampling, which is made of polytetrafluoroethylene (PTFE) material. Nevertheless, this kind of filter is used less than quartz or glass filters.

Some authors have employed the passive PM sampling mode to overcome some issues related to the active sampling mode, since active volume air samplers need a stable power supply and a large study area cannot be covered. Although passive sampling is used mainly to collect the gas phase, a few researchers have employed passive samplers like the one depicted in Fig. 2 to collect the atmospheric PM. These passive samplers are similar to active ones that can collect both gaseous and particulate phases. As can be seen in Fig. 2, these samplers have two air flow entrances, the polyurethane foam (PUF) is placed to the top to collect the gaseous phase and the retention filter is placed in the bottom of the chamber of the passive sampler in order to be deposited the particulate phase to be analysed. For example, Wang et al. [33] used this type of passive sampler to determine the spatial distribution of atmospheric PAHs in northwest China. They performed a field campaign in the wintertime and in the summertime to compare the PAH levels obtained in the different seasons, covering an area of approximately 4450 km<sup>2</sup>. Since the flow rate of the passive sampler is not known, it is necessary to make a calibration to obtain the PAH concentration in the air. These authors performed a calibration based on regression models, which were fitted with the correlations between the PAHs measured by passive and active samplers. Finally, the model obtained accounted for approximately 92% of the variations in the particle-bound PAH measurement and the method detection limits ranged from 0.1 to 5.6 ng depending on the compound.

Furthermore, in recent studies, several authors [34–37] described the scavenging and retention of the airborne particle-phase pollutants in the leaves of different types of trees. The lipid-rich cuticle of plant material can accumulate persistent contaminants mainly by atmospheric deposition onto the leaf surface and evergreen species are preferred over deciduous ones. Moreover, this type of sampling allows a comprehensive understanding of air quality in areas where common air sampling devices are unavailable. For example, Tavera et al. [36] determined some PAHs and synthetic musks retained in the leaves (4–5 cm length) from the outer part of the canopy of a *Ligustrum lucidum* tree (2 m above ground) during the dry season with concentration levels of ng g<sup>-1</sup> (d.w.). Similarly, Fellet et al. [35] carried out a 26-month field experiment with the leaves of six evergreen shrubs frequently used in Italy for urban landscaping. The PAHs were analysed to study the

differences in their accumulation by species to choose the most suitable species for environmental biomonitoring. They concluded that the efficiency in trapping 5- and 6-rings PAHs in plant leaves exposed to urban vehicular traffic is highest for *Elaeagnus x ebbingei*, *L. japonicum* and *L. nobilis* while *V. lucidum* has the lowest concentrations of PAHs. *Elaeagnus x ebbingei* and *Photinia x fraserii* were the most tolerant to air pollution.



**Figure 2.** Schematic view of a passive sampler for collecting separately gaseous and particulate phase. Figure obtained from [33].

Once the sampling has been carried out and the airborne particles from the outdoor air has been collected onto the retention media, the samples have to be stored until analysis. Generally, the samples are wrapped in aluminium foil during transport and stored in a freezer to prevent possible compound losses. Then, the PM samples are extracted and analysed following the appropriate analytical method developed and optimised for the target pollutants.

### 3. Extraction techniques and clean-up strategies

When the sample is in the retention media, an extraction step, such as liquid or thermal extraction, and often a clean-up strategy are necessary before the compounds are determined. Table 1 summarises the extraction methods and clean-up strategies most used in recent years. Several types of organic compounds have been determined. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derived compounds (oxy-PAHs, nitro-

PAHs sulphur-PAHs, halogenated-PAHs...) are the most studied due to their wide abundance, followed by polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzo furans (PCDDs and PCDFs, respectively). Although they are the most studied compounds due to their toxicity, they present several problems when determining them, such as the sample blanks, the possible contaminations during the process and the wide range of concentrations in which they are found, among others. Therefore, based on that, it is crucial to select suitable extraction and clean-up techniques. Moreover, other compounds that are less abundant and less studied have also been determined in several PM, such as *N*-nitrosamines, phenols and nitrophenols, benzotriazoles (BTRs), benzothiazole (BTHs), benzenesulfonamides (BSAs), pesticides, anhydrosugars, phenolic compounds (PCs), amino acids (AAs), sugars and alcohol sugars, among others, as can be seen in Table 1.

Although there are several types of compounds present in the particle-bound atmospheric samples with very different physico-chemical properties, nowadays due to the improvement in some extraction techniques, the incorporation of novel techniques or the combination of some of them, it can be easier to extract a large number of contaminants from a single extraction.

The extraction step is crucial because the results obtained will depend on the efficiency of this process. It is ideal to transfer all the target compounds retained on the sampling filter to a liquid solution, disregarding the other compounds present in the sample (interferences). Therefore, extraction with organic solvents is the preferred option. There are several methods used with this principle that have been evolving over the years, from a simple solid-liquid extraction (SLE) or other techniques that use the same principle but which require specific glass equipment, such as Soxhlet extraction, to other more complex techniques which require specific equipment. Soxhlet technique therefore has easy handling but requires large volumes of organic solvent and long extraction times. In order to decrease the extraction volume and time consumption, ultrasonic-assisted extraction (USAE) is also used but it also requires specific equipment. The techniques mentioned above are some of the most conventional techniques among the extraction methods used to analyse organic compounds in ambient PM. To improve the efficiency, several extraction techniques with more specific equipment for favouring the extraction step, such as microwave-assisted extraction (MAE), pressurised liquid extraction (PLE) and supercritical fluid extraction (SFE) have been used to replace the conventional ones. Moreover, other extraction methods, such as the Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe extraction technique (QuEChERS), have also recently been used to extract organic compounds in PM samples [38].

**Table 1.** Examples of most used sample treatment methods for the extraction of different kind of organic compounds present in the particulate matter from outdoor air.

Compounds	PM size	Sampling media	Conditioning	Extraction technique	Clean-up step	Ref.
Nitro-PAHs	PM <sub>2,5</sub>	QFFs	Pre-fired at 550 °C for 5 h	SLE (DCM)	Silica gel/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> column	[51]
PCDDs, PCDFs and dl-PCBs	PM <sub>10</sub>	QFFs	-	Soxhlet (250 mL toluene, 24 h)	Multilayer silica, alumina and activated carbon columns	[37]
PBDEs	PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>2,5-10</sub> and TSP	GFFs	Baked for 4 h at 550 °C	Soxhlet (150 mL n-hex/DCM 1:1 v/v, 24 h)	Multilayer silica gel column	[38]
OPEs	TSP	GFFs	-	Soxhlet (DCM, 16 h)	-	[13]
PCNs	PM <sub>10</sub> , PM <sub>10-2,5</sub> , PM <sub>2,5-1</sub> and PM <sub>1</sub>	QFFs	Baked at 450 °C	PLF (n-hex/DCM 1:1 v/v)	Multilayer silica, alumina and activated carbon columns	[12]
N-nitrosamines and nicotine	PM <sub>10</sub>	QFFs	-	PLF (EtAc)	-	[56]
PCBs	TSP	GFFs	Pre-combusted at 450 °C	Soxhlet (n-hex/ace 1:1 v/v, 24 h)	Silica gel column	[39]
DCAs	PM <sub>2,5</sub>	QFFs	Baked overnight at 500 °C	PLF (ultrapure H <sub>2</sub> O)	-	[45]
n-Alkanes, PAHs and HPOCs	PM <sub>10</sub>	QFFs	Pre-heated 4 h at 450 °C	PLF (ace/n-hex/toluene, 60:30:10, v/v/v)	Neutral alumina column	[57]
BTRs, BTMs and BSAs	PM <sub>10</sub>	QFFs	Baked 5 h at 600 °C	PLF (EtAc)	-	[55]
Polymer additives	PM <sub>10</sub>	QFFs	-	PLF (EtAc)	-	[58]
CUPs	TSP	GFFs	-	Soxhlet (DCM, 16 h)	Alumina-silica gel column	[40]

Table 1. Continued).

Compounds	PM size	Sampling media	Conditioning	Extraction technique	Clean-up step	Ref.
SOA	PM <sub>2.5</sub>	QFF <sub>S</sub>	Pre-heated at 500 °C during 3 h	PLE (DCM/ace, 1:1, v/v)	-	[59]
Anhydrosugars, PCs, sugars and AAs	TSP	QFF <sub>S</sub>	Pre-combusted at 400 °C for 4 h	USAE (2 × 15 min, 5 and 2 mL ultrapure H <sub>2</sub> O)	-	[43]
CUPs, HUPs, PBDEs, OPEs, PAHs, alkanes, hopanes and steranes	TSP	QFF <sub>S</sub>	Pre-cleaned at 500 °C for 12 h	PLE (DCM/ace, 2:1 v/v)	-	[46]
cVMSs and lVMSs	TSP	GFF <sub>S</sub>	-	USAE (500 μL 18% ACN in DCM, 23 min)	-	[60]
nitroPAHs, oxy-PAHs and PAHs	PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub>	QFF <sub>S</sub>	-	USAE (500 μL 18% ACN in DCM, 23 min)	-	[44]
PAHs, sulphur-PAHs, n-alkanes and hopanes	PM <sub>2.5</sub>	QFF <sub>S</sub>	Pre-baked at 500 °C during 5 h	PLE (DCM/ace, 1:1, v/v)	-	[61]
PAHs, CIPAHs and BrPAHs	TSP	QFF <sub>S</sub>	Cleaned	PLE (n-hex/DCM, 1:1, v/v)	Silica column	[62]
Amines	PM <sub>1.5-3</sub> , PM <sub>0.95-1.5</sub> and PM <sub>0.49-0.95</sub> and PM <sub>&lt;0.49</sub>	QFF <sub>S</sub>	Baked for 4 h at 500 °C	USAE (3 × 20 mL ultrapure H <sub>2</sub> O)	-	[63]
Halogenerated PAHs and PAHs	PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub>	GFF <sub>S</sub>	Pre-baked at 450 °C for 6 h	SLE (200 mL ace/n-hex 1:1 v/v, 24 h)	Alumina-silica gel column	[52]
PBDEs	PM <sub>&gt;9</sub> , PM <sub>5-8-9</sub> , PM <sub>2.1-5.8</sub> , PM <sub>1.1-2.1</sub> and PM <sub>&lt;1.1</sub> and PM <sub>&lt;0.4</sub>	QFF <sub>S</sub>	Baked at 450 °C for 6 h	QuEChERS	dSPE	[36]
PCBs, PCDD/Fs and PBDEs	TSP	QFF <sub>S</sub>	Precombusted	Soxhet (n-hex/DCM 9:1 v/v, 24 h)	Multilayer silica and Florisil column	[41]

Table 1. Continued).

Compounds	PM size	Sampling media	Conditioning	Extraction technique	Clean-up step	Ref.
Carbonyl (aldehydes and ketones) pollutants	PM <sub>2.5</sub>	QFFs coated with 2,4-DNPH	-	USAE (20 mL ACN, 20 min)	MMIPs	[53]
CUPs	PM <sub>4</sub>	PTFE membrane disc filters	-	PLE (ACN/H <sub>2</sub> O, 9:1, v/v)	SPE (Strata-X)	[15]
PAHs	TSP	GFF <sub>S</sub>	Baked at 450 °C over 6 h	MAE (20 mL n-hex/acetone 1:1 v/v)	Alumina-silica gel column	[47]
PAHs	PM <sub>10</sub>	QFF <sub>S</sub>	Heated at 500 °C for 24 h	TD (320 °C)	-	[50]
PAHs	TSP	QFF <sub>S</sub>	-	SFE (CO <sub>2</sub> )	-	[48]
PAHs	PM <sub>10</sub>	QFF <sub>S</sub>	-	SFE (H <sub>2</sub> O)	-	[64]
PAHs	TSP	GFF <sub>S</sub>	Heated at 450 °C for 4 h	Soxhlet (150 mL DCM, 24 h)	GPC and SPE (C <sub>18</sub> )	[42]
Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)	TSP	GFF <sub>S</sub>	-	USAE (3 x DCM and 3 x MeOH)	-	[65]
Nitrophenolic compounds	PM <sub>10</sub>	QFF <sub>S</sub>	Heated for 24 h at 105 °C	SLE (H <sub>2</sub> O)	HF-LPME (polypropylene HF)	[54]
PAFs and synthetic musks	TSP	<i>Ligustrum lucidum</i> Ait.	-	USAE (100 mL n-hex/DCM 1:1 v/v, 30 min)	Alumina column and GPC	[34]

Among the conventional extraction techniques, Soxhlet extraction with organic solvents, such as dichloromethane (DCM), acetone (ace), n-hexane (n-hex), ethyl acetate (EtAc) or toluene, is one of the most used. While it is considered a very suitable technique for extracting organic contaminants from atmospheric PM filters, the extraction times and solvent consumption are relatively higher than other extraction methods as mentioned before. Generally, extraction times can range from 8 to 24 hours and solvent consumption can reach 500 mL [39–44]. Despite this, Soxhlet extraction has still been used in recent years (see Table 1), but the trend is to replace it by more efficient techniques. For example, Cortés et al. [39] were able to extract PCDDs, PCDFs and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs) from PM<sub>10</sub> QQFs using Soxhlet extraction with 250 mL of toluene during 24 h, obtaining recovery values between 42% and 100%. Similarly, Liu et al. [42] extracted current-use pesticides (CUPs) from TSP collected in GFFs using a modified Soxhlet extractor with DCM for 24 h and the mean ranged from 75 to 95%.

USAE extraction times are lower (from 15 min to 1 h, approx.) and the volume of solvent used is also lower, ranging from a few to 100 mL. This technique improves the extraction parameters (solvent volume and time) compared to Soxhlet extraction due to the help of ultrasound waves that have high frequencies. However, a disadvantage of this technique is the need to filter the sample after extraction to separate the extract. The solvents employed to extract the analytes could be the same as mentioned for Soxhlet extraction, but including some non-volatile solvents, such as ultrapure water. In this sense, to study biomass burning and the primary biological aerosol particles (PBAPs), Zangrando et al. [45] collected the TSP on QFFs that were subsequently extracted using USAE (2 cycles of 15 min with 5 mL and 2 mL of ultrapure water). The target compounds were emission markers such as anhydrosugars, phenolic compounds, D-L amino acids, mono-, di-saccharides and alcohol sugars. In order to reduce the solvent extraction volume, Martins et al. [46] used an ultrasonic bath with a 500 µL solution of 18% of acetonitrile (ACN) in DCM, employing miniaturized extraction devices to simultaneously extract nitro-PAHs, oxy-PAHs and PAHs from PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> QFFs collected in São Paulo (Brazil).

Other techniques such as PLE or MAE are used to minimize the solvent consumption and the extraction time, as well as improve the extraction efficiency and facilitate the automation of the process. Nowadays, PLE extraction is the preferred option for extracting organic compounds from the particulate material. This technique allows the extraction of several kinds of compounds (see Table 1) with great extraction efficiencies due to the high pressures and temperatures achieved. Besides, it provides an automation

of the extraction process and it is possible to analyse several samples in a batch, thus reducing the extraction time. Moreover, PLE also makes it possible to perform a clean-up step on the same equipment and even in the sample cell ("in-cell" and "on-cell" clean up). As an example to demonstrate its high applicability, Zhu et al. [12] determined polychlorinated naphthalenes (PCNs) in several PM ranges collected in QFFs and using PLE with n-hexane/DCM (1:1, v/v) as extraction solvent obtaining recovery values between 37 and 117%. Mirivel et al. [47] extracted phthalic, isophthalic and long-chain ( $C_4-C_{12}$ ) dicarboxylic acids (DCAs) in  $PM_{2.5}$  samples from an urban background site in Douai (France). These compounds come from sources like motor vehicles, bio mass burning, meat cooking processes and cigarette smoke, as well as they can be products of atmospheric photochemical processes of organic precursors of both anthropogenic and biogenic origins. They used a PLE with ultrapure water as extraction solvent and they obtained extraction recoveries from 74 to 122% with %RSD values lower than 10%. Moreover, Clark et al. [48] analysed several types of compounds, such as current-use pesticides (CUPs), historic-use pesticides (HUPs), PCBs, PBDEs, OPEs, PAHs, alkanes, hopanes and steranes in atmospheric PM utilizing PLE as extraction technique with DCM/acetone (2:1, v/v) at 100 °C with 3 static cycles each 5 min long, as the optimized extraction conditions, obtaining recoveries from 74 to 104%.

MAE is less used compared with the one mentioned above, although several authors reported using it to determine different organic compounds in PM samples. For example, Liu et al. [49] used MAE with a 20 mL mixture of n-hexane/acetone (1:1, v/v) heated to 100 °C to determine PAHs in ambient air collected in GFFs. In addition, the QuEChERS method has also recently been used to extract different types of organic compounds from PM filters as alternative technique. For example, Su et al. [38] used QuEChERS extraction method to extract several atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from QFFs with recoveries ranging from 83 to 107%.

As regards SFE, this technique is based on PLE principle but using a supercritical fluid as extraction solvent. The main advantage of this technique is the improvement of the selectivity, as well as it is environmentally friendly as  $CO_2$  is used as extractant but it needs specific equipment. Despite this, some authors such as Abdollah et al. [50] extracted PAHs using a  $CO_2$  SFE with 10% methanol as a modifier. The extraction was performed at 400 atm. pressure and 50 °C for 1 h. The extract was then collected in DCM. The recovery values ranged from 57% (naphthalene) to 136% (benzo(*a*)pyrene).

On the other hand, in order to avoid using solvents, some authors have used thermal desorption (TD) as extraction technique because it seems like an attractive alternative

that overcomes the main disadvantages of solvent extraction. When TD is used as the extraction technique, the sampling filter is cut into small pieces that are introduced into an empty TD stainless steel tube, which is then heated. The desorbed analytes from the filter are conducted with a helium flow to a cold trap where they are condensed and focused to be heated again and introduced into the chromatographic system through a heated transfer line in order to prevent the condensation of the analytes. Therefore, this technique also provides automated extractions since an autosampler can be coupled to the TD unit. Therefore, it reduces the time that the process takes and the sample handling is minimal, thus avoiding possible losses and contaminations of the sample. Lower detection limits can be reached with a smaller amount of the filter sample than with those techniques based on conventional extraction methods [51]. In spite of these advantages, the TD technique needs specific equipment and has the limitation that target compounds must have a relative volatility. Regarding the TD drawbacks, it is worth mentioning that this technique is a destructive, which means that the analysed sample cannot be reanalysed. Elorduy et al. [52] analysed particle-bound PAHs in an urban area of Spain using TD/GC-MS to determine their diurnal variation and obtained instrumental detection (IDL) and quantification limits (IQL) that ranged from 0.01 to 0.11 ng for different compounds.

After the extraction process, depending on the method's purpose, the selectivity of the extraction process, the complexity of the sample, and the type of target compounds, a clean-up of the extracts obtained is sometimes required to eliminate the possible interferences from the analytes. Generally, column chromatography filled with different materials, such as silica, alumina or a combination of both (multilayer), is commonly used, as can be seen in Table 1. For example, several authors [12,39,42,49,53,54] employed multilayer alumina-silica gel columns to purify the extracts of PM samples to be able to determine several types of compounds, such as nitro-PAHs, PCNs, CUPs, halogenated PAHs and PAHs. Moreover, Florisil or activated carbon can also be used in these types of columns to clean the PM extracts [12,39,43]. Moreover, gel permeation chromatography (GPC) and solid phase extraction (SPE) with different types of sorbents are also widely used [15,36,44]. As an example of a clean-up step to purify PM extracts, Castro-Jiménez et al. [43] used the "Dioxin Prep System-Florisil Version" from Supelco (Bellefonte, PA, USA), which consists of a column of multi-layer silica followed by activated Florisil for cleaning the extracts coming from a Soxhlet extraction of QFFs to determine PCDD/Fs, PCBs, and PBDEs in PM samples. In this clean-up step, PCBs and PBDEs were collected in a first fraction eluted with 100 mL of n-hexane and a subsequent elution by 40 mL of DCM of only the multilayer silica gel column, then PCDD/Fs were obtained in a second fraction by eluting the Florisil column with 50 mL of DCM. These extracts were rota-evaporated

and reconstituted prior to the GC-HRMS instrumental analysis. Using this strategy, recovery values for the whole process were between 60 and 120% and LODs were between 0.3 and 32.5 pg for all the compounds. Similarly, Yang et al. [44] purified extracts from a DCM Soxhlet extraction of TSP samples using a GPC column of Bio-Beads S-X3 (J2 Scientific, USA) with cyclohexane/EtAc mixture (1:1, v/v) as mobile phase and the fraction of 11–25 min was collected, which contained the target PAHs. The effluent obtained was passed through an SPE extraction cartridge ( $C_{18}$ ) and the PAHs were eluted with 15 mL of DCM, and then the eluents were dried by a gentle stream of nitrogen. This method makes it possible to detect them between 0.012 and 0.20 ng m<sup>-3</sup> with recovery values ranging from 62 to 87%.

Apart from the strategies widely employed mentioned above, there are some authors who have described other more specific techniques to clean the extracts coming from the extraction process. As an example, Su et al. [38] used a commercial dispersive solid-phase extraction (dSPE) to purify extracts coming from QuEChERS extraction to determine persistent organic pollutants (POPs) in PM samples, which is able to remove polar organic acids, some sugars and lipids and carotenoids and chlorophyll. In addition, Li et al. [55] described a method for determining carbonyl pollutants absorbed on ambient PM<sub>2.5</sub>, which involves a clean-up step based on magnetic molecularly imprinted polymers (MMIPs) of the extract coming from a USAE extraction with ACN.

Hollow fibre liquid-phase microextraction (HF-LPME), has also been used for cleaning extracts of the organic pollutants present in PM sampling filters. As an example of this, Teich et al. [56] determined nitrophenolic compounds from atmospheric PM filters using an SLE extraction followed by a concentration and clean-up step based on HF-LPME and capillary electrophoresis (CE)-MS determination. They extracted some pieces of the sampled filter with Milli-Q water, and aliquots of this solution were used for HF-LPME experiments. The MDLs obtained were between 0.004 and 2 ng m<sup>-3</sup> for a sampling volume of 25.9 m<sup>3</sup> and the recovery values were between 11 and 75%.

All the techniques mentioned above can be used to purify the extracts depending on the prior extraction technique, the complexity of the sample, and the following determination technique, while there are other PM extracts that only need to be filtered after the extraction process to eliminate the particles in suspension without needing purification. Most of the extracts obtained are evaporated to dryness before being injected into the chromatographic system in order to decrease the method detection limits. Even so, there are some analytes that can be lost during the evaporation step; therefore, some authors added a chemical compound to prevent the evaporation of some

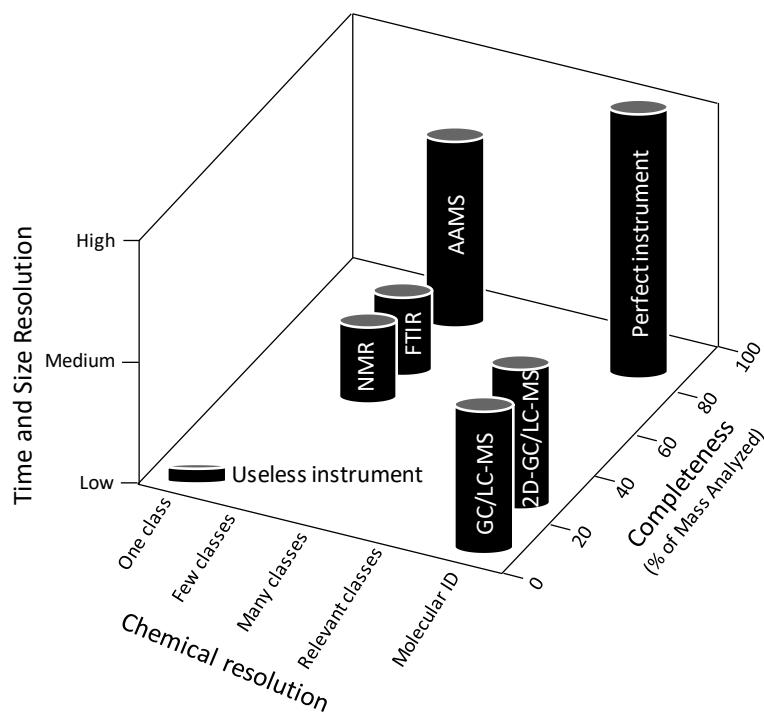
target compounds. For example, Ramírez et al. [20] and Maceira et al. [57] added *N,N*-dimethylformamide prior to the evaporation step to prevent the evaporation of the most volatile PAHs and some of the benzothiazole, benzotriazole and benzenesulfonamide derivates from the extract, respectively.

#### 4. Determination techniques

Although they have already been mentioned previously, in this section we will describe different separation and detection techniques used to determine semi-volatile organic compounds in the PM from the air. These techniques are mainly based on chromatography as a separation technique and mass spectrometry as a detection technique, although other techniques based on nuclear magnetic resonance (NMR) or Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy have been used to characterise some organic species present in the PM samples [67]. All of them provide information on compound families present in the sample and their functional groups, but generally require large amounts of sample, resulting in a low time resolution (hours to days) and low size resolution [67]. Fig. 3 shows a three-dimensional representation of some determination techniques used for the analysis of organic contaminants in atmospheric PM. They are compared based on three important characteristics in this type of analysis: completeness, chemical resolution, and time/size resolution. As it can be seen there, the analytical techniques show different characteristics which provide different information depending on the analysis purpose. Although the perfect technique does not exist yet, the chromatographic techniques provide a more exhaustive characterisation of the PM sample.

As an example of non-chromatographic techniques for analysing atmospheric PM fractions, Yu et al. [68] performed fast screening compositions of PM<sub>2.5</sub> in urban and rural areas by Attenuated Total Reflectance-FTIR (ATR-FTIR). They considered peak assignments of both inorganic (sulphate, nitrate and ammonium) and organic (CH and C=O) functional groups. Therefore, there were characteristic absorptions regions for the different types of compounds, such as aliphatic aldehydes, ketones, carboxylic acids, aromatic and aliphatic hydrocarbons, among others. Moreover, this technique was a useful tool for observing the variations of the main components in PM during pollution processes according to the changes in their infrared absorption peak heights. On the other hand, Matos et al. [69] used 2D-NMR spectroscopy to examine the structural features of water-soluble and alkaline-soluble organic matter extracted from fine atmospheric aerosols collected in an urban zone. They were able to identify several compounds in each fraction, such as aliphatic, saccharides-like, aromatic and aromatic –OCH<sub>3</sub> groups. They

also proposed a semi-quantitative structural model to denote the percentage distribution of the main identified structural units.



**Figure 3.** Three-dimensional representation of some determination techniques currently used for the analysis of the organic content of aerosol. Adapted from [67].

However, as mentioned above, among the techniques used to characterise the organic compounds present in the outdoor PM, gas and liquid chromatography generally coupled to mass spectrometry (GC-MS and LC-MS, respectively) are the preferred options.

#### 4.1. Gas chromatography

Gas chromatography (GC) is the technique most used to determine the organic compounds bonded to the PM present in the atmosphere due to the volatility of most of the compounds present. When this technique is used with non-polar columns, it allows a large group of compounds to be determined in a single chromatographic run. Most of the applications use capillary columns with 5% phenyl - 95% dimethylpolysiloxane as the stationary phase, which are commercially available under different names, such as HP-5,

DB-5 or ZB-5, depending on the supplier's company [36,40,42,48,61,62]. Their extensive use is shown in the representative summary of different methods in Table 2. However, other types of stationary phases have also been used. For example, Morville et al. [70] used an Optima 210 (50% trifluoropropyl – 50% dimethylpolysiloxane) column to separate a group of 20 phenols and nitrophenols, which were previously derivatized through a silylation reaction, in less than 23 min. Francisco et al. [71] used a VF-Xms (arylene modified phase) capillary column, which has a specific selectivity for chlorinated compounds, and successfully separated a group of 29 compounds which were among different PCDDs, PCDFs and dl-PCBs.

In some cases, for more complex environmental samples, two-dimensional methods based on GC (GC $\times$ GC) are necessary. These methods can achieve the separation, identification and characterization of a wide range of compounds compared to a single dimension due to the use of two columns with different retention strengths that are able to separate the fraction of compounds not separate in the first dimension [72]. For example, Ahn et al. [73] compared one dimensional and comprehensive two dimensional GC methods for determining PAHs in ambient aerosols. In general, they observed narrower chromatographic peaks and higher peak capacities when GC $\times$ GC was used. Therefore, as it was expected, GC-MS(Q) identified between 35 and 64 peaks, while GC $\times$ GC-TOFMS identified between 251 and 297 peaks. However, the LOD and LOQvalues obtained were similar for both methods. Geldenhuys et al. [72] also used comprehensive gas chromatography coupled to a high-resolution mass spectrometer (GC $\times$ GC-TOF) to monitor 25 atmospheric gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in South African platinum mines. They employed a non-polar column (5% phenyl – 95% dimethylpolysiloxane, 30 m, 0.25 mm i.d., 0.25  $\mu$ m d.f.) in the first dimension (1D) and a polar column (50% phenyl – 50% dimethylpolysiloxane, 1.5 m, 0.1 mm i.d., 0.1  $\mu$ m d.f.) in the second dimension (2D). The total analysis time was 27.5 min and the LODs were between 0.2 and 4.1 ng m<sup>-3</sup> and the LOQs between 0.67 and 14 ng m<sup>-3</sup>.

As mentioned before, regarding the detection system, the GC-MS is a powerful technique for detecting, determining and elucidating the compounds present in the extracts of organic mixtures from environmental samples at low concentration levels. While the GC cannot always separate some volatile and semi-volatile compounds, the MS sometimes complements it by selectively detecting individual compounds. Despite the wide use of GC-MS for target analysis, identifying unknown compounds in environmental matrices containing a lot of species is still an analytical issue that requires other complementary techniques, such as the high-resolution MS (HRMS), tandem MS (MS/MS)

or using a soft ionization in MS systems to be able to elucidate the structures of the non-target compounds present in the sample.

Although in GC-MS systems the ionization technique most used is ionization by an electron impact (EI) (see Table 2), other techniques have been developed to be able to increase the types of compounds that can be analysed by GC-MS, such as more polar compounds, with higher molecular weights or thermolabiles. An example is chemical ionization (CI), which is softer than EI ionisation, therefore the compound fragmentation is lower, being possible to obtain the base peak of the molecular ion. This is a good chance to elucidate and/or determine several compounds with a high selectivity when it is coupled to an MS/MS analyser. There are several studies that use this technique to analyse the PM of the air, in both positive and negative modes (PCI and NCI, respectively). For example, Rutter et al. [74] assessed the anthropogenic and biogenic contributions to secondary organic aerosols (SOA) using GC-PCI-MS/MS(IT), and other authors [42,48,53,75] used GC-NCI-MS or MS/MS to analyse several kinds of compounds, such as pesticides, hopanes, steranes and nitro-PAHs present in the PM from outdoor air.

Nowadays, other ionization sources, such as atmospheric pressure chemical ionization (APCI), are gaining popularity when they are combined with MS/MS detectors because they are used as an alternative to HRMS [76]. This ionisation source is also softer compared with the traditional EI source. As an example, Zhang et al. [76] used GC-APCI(+) - MS/MS(QqQ) to simultaneously determine 18 nitro-PAHs in PM<sub>2.5</sub>, reaching instrumental LODs from 0.20 (3-nitrobiphenyl) to 2.18 pg mL<sup>-1</sup> (2-nitroanthracene).

Among the analysers used in MS when it is coupled to GC, simple quadrupole (Q or q) provides enough selectivity and sensitivity for most of the compounds determined in the outdoor PM using the single ion monitoring (SIM) acquisition mode. Therefore, as can be seen in Table 2, this technique is one of the preferred options for monitoring several types of compounds bonded to the outdoor PM. On the other hand, another widely used detector is the ion trap detector (IT), which allows the acquisition of MS<sup>n</sup>, isolating the precursor ion and fragmenting it with a previously optimised collision energy. This analyser provides higher selectivity compared to a simple quadrupole analyser since the compounds are fragmented, resulting in a characteristic mass spectrum for each compound. Several authors [36,60,74] used this type of analyser to determine several kinds of compounds, such as PAHs, synthetic musks and α-pinene SOA markers, in PM samples from industrialised environments. The LODs achieved in these studies were in the low pg g<sup>-1</sup> (d.w.) range for most of the compounds, which demonstrates also the high sensitivity of this technique in this type of PM analysis. Among the detectors that allow

**Table 2.** Examples of determination techniques used in the characterization of the organic substances present in the particulate matter from outdoor air.

Compounds	Derivatization	Determination	Column	Ref.
Hydrocarbons, PAHs, steroids, phenyl phosphates, phthalates, hopanes and steranes	BSTFA-TMCS	GC-EI-MS(Q)	DB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[78]
PAHs, sulphur PAHs, n-alkanes and hopanes, PAHs	BSTFA-TMCS	GC-EI-MS(Q)	TR-5MS	[60]
PAHs and monosaccharide anhydrides (MAS)	MAS: MSTFA-TMCS	MAS: GC-EI-MS(Q) PAHs: HPLC	DB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm) GC: DB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[84]
Ketones and aldehydes	-	CE-UV (MEIC)	Untreated fused-silica capillary (80 cm × 50 µm i.d., 51 cm to detector)	[52]
PCDDs and PCDFs	-	APPI(-)-MS/MS(QQQ)	-	[83]
Cl-PAHs and Br-PAHs	-	GC-EI-HRMS (Magnetic sector) 45 eV	-	
Neonicotinoid insecticides and Strobilurin fungicides	-	UHPLC-ESI(+-)MS/MS(QQQ)	DB-5 MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm)	[85]
SOA	BSTFA-TMCS	GC-PCI-MS/MS(IT)	RT <sub>X</sub> -5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm)	[72]
Pesticides, PCBs, PBDEs, OPEs, PAHs, alkanes, hopanes and steranes	-	GC-NCI-MS(Q) and GC-EI-MS(Q)	DB-5 MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm) and HP-5MS (30 m × 0.25 mm i.d.: 0.25 µm)	[45]
PAHs	-	GCxGC-TOF, 70 eV	1 <sup>st</sup> dimension: Rx-5Si (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm) and 2 <sup>nd</sup> dimension: Rx-200 (1.5 m × 0.1 mm i.d., 0.1 µm)	[70]

Table 2. (Continued).

Compounds	Derivatization	Determination	Column	Ref.
PAHs and nitro-PAHs	-	GC(PTV)-MS/MS(QQQ)	Rxi R-175i MS (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[75]
PAHs	-	HPLC-DAD	-	[86]
DCAs and PAHs	-	DCAs: UHPLC-ESI(-)-TOF PAHs: HPLC-UV-FLD	DCAs: Acuity UPC™ HSS T3 (100 mm × 2.1 mm, 1.8 µm) PAHs: Nucleosil C <sub>18</sub> PAH (250 mm × 2 mm, 5 µm)	[27]
n-Alkanes, hopanes, PAHs, levoglucosan and SOA	BSTFA-TMCS	GC-MS/MS(IT)	TR-5MS (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[58]
PAHs	-	HPLC-UV-FLD	Acclaim 120 C <sub>18</sub> (5 µm and 120 Å)	[2]
Nitrophenols	-	CE-ESI(-)-MS/MS(IT)	Precision-cleaved fused-silica capillary (360 µm o.d., 50 µm i.d., 75 cm length)	[53]
Pesticides	-	HPLC-ESI-MS/MS(QQQ)	Luna C <sub>18</sub> (15 cm × 2.1 mm i.d., 5 µm)	[13]
Nitro-PAHs	-	GC-APCI(+)-MS/MS(QQQ)	DB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[74]
CUPs	-	GC-NCI-MS(Q)	HP-5MS (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[39]
FAAs and primary amines	AQC	HPLC-FLD	AccQ-Tag Amino Acid Analysis (C <sub>18</sub> ) (3.9 m × 150 mm i.d., 4 µm)	[81]
PCNs	-	GC-NCI-MS(Q)	HP5-MS (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[73]
PCDDs, PCDFs, PCBs and PCNs	-	GC-HRMS (Magnetic sector) 38 eV	DB-5 MS (60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[77]
PAHs, paraffins, PCDDs, PCDFs and PCBs	-	PAHs and paraffins: GC-MS/MS(QQQ) PCDDs, PCDFs and PCBs: GC-HRMS, 30 eV	DB-5 MS (60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[76]

**Table 2.** (Continued).

Compounds	Derivatization	Determination	Column	Ref.
MAs, diterpenoids, monosaccharides, disaccharides, polyols, hopanes, cholestane, n-alkanes and PAHs	-	GC-MS(Q)	HP5-MS (30 m x 0.32 mm i.d., 1 µm)	[87]
Nitro-PAHs	-	GC-NCI-MS(Q)	DB-17MS (60 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[50]
PBDEs	-	GC-NCI-MS(Q)	DB-5MS (15 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[37]
cVMSs and IVMSs	-	GC-EI-MS(Q)	DB-5 (60 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[59]
PAHs and MUSks	-	GC-MS/MS(IT)	DB-5 (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[33]
PCDDs, PCDFs and di-PCBs	-	GC-HRMS, 35 eV	VF-Xms (60 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm)	[69]
Phenols and nitrophenols	MTBSTFA	GC-MS(Q)	OPTIMA-210 Macherey-Nagel (30 m x 0.32 mm i.d., 0.25 µm)	[68]
Phenolic compounds and D-L FAAs	-	PCs: HPLC-ESI(-)-HRMS(Orbitrap) D-L FAAs: HPLC-ESI(+)-HRMS(Orbitrap)	PCs: Poroshell 120 SB-C18 (150 mm x 2.1 mm, 2.7 µm) D-L FAAs: CHIROBIOTIC® TAG chiral (250 mm x 2.1 mm)	[42]

the MS/MS acquisition, triple quadrupole (QqQ) is also highly used among the applications in PM analysis. For example, Tutino et al. [77] developed a method based on MAE followed by GC(PTV)-MS/Ms(QqQ) to simultaneously determine different PAHs and nitro-PAHs in PM<sub>10</sub> samples. They injected a volume of 10 µL with a programmed temperature vaporizer (PTV) and performed the quantitative determinations in the Multiple Reaction Monitoring (MRM) mode of MS/MS. They obtained LODs between 12 (3-nitrofluoranthene) and 85 pg mL<sup>-1</sup> (3-nitrophenanthrene), LOQs between 41 and 280 pg mL<sup>-1</sup> and the repeatability, expressed as %RSD, was lower than 10% for most of the compounds. Moreover, Li et al. [13] also used a Soxhlet extraction followed by GC(PTV)-MS/MS(QqQ) to determine 8 organophosphates esters (OPEs) in PM samples from the North Atlantic and Arctic and obtained MDLs from 0.0002 (TPeP) to 6.5 pg m<sup>-3</sup> (TCPP).

The time-of-flight (TOF) analyser is a very useful tool for identifying and elucidating unknown compounds from their exact mass. Moreover, since these analysers acquire the accurate mass of the compounds they have a large power of confirmation, and thus provide high selectivity. Another HRMS used in the PM characterization is the magnetic sector analyser, which has been widely employed over the years in the literature to determine mainly persistent organic pollutants (POPs), such as PCDDs, PCDFs, PCBs and PCNs in these environmental samples. For example, several authors [71,78,79] have determined some of these mentioned compounds in the particles of the atmosphere of rural, urban and industrial areas and reached instrumental LODs of 0.0005 to 0.03 ng. Even so, other authors, such as Jin et al. [3] used this technique to determine Cl-PAHs and Br-PAHs congeners in the PM of atmosphere and industrial stack gas. They also compared the optimised GC-HRMS(magnetic sector) method with a GC-MS(Q) method and the results showed that the LODs obtained by GC-MS(Q) (0.34 - 1.9 ng) were much higher than those obtained by GC-HRMS (0.2 - 1.8 pg). This technique can avoid the potential interferences caused by impurities and thus it does not overestimate the concentrations of Cl-PAHs and Br-PAHs in complex environmental samples.

Generally, when the GC technique is used to determine some kind of polar and/or non-volatile analytes, it is necessary to derivatize some functional groups to turn them into more volatile and less polar compounds to improve their determination by GC. Moreover, it can also improve the stability of the compounds that can degrade in the injector due to the high temperatures. The main derivatization reactions used are silylation, methylation and acylation. As can be seen in Table 2, for the derivatization of some compounds present in atmospheric samples, the silylating agent *N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) together with the catalyst trimethylchlorosilane (TMCS) is the option the authors prefer. For example, Rushdi et al.

[5] determined several organic compounds in PM aerosol from Dhahran city (Saudi Arabia) by GC-MS, such as hydrocarbons, PAHs, steroids, phenyl phosphates, phthalates, hopane biomarkers and steranes. The compounds were PLE extracted and concentrated with nitrogen and then BSTFA with 1% of TMCS and pyridine were added for 3 h at 70 °C to convert polar compounds to trimethylsilyl derivatives prior to GC-MS analysis. Other authors, such as Morville et al. [70] used *N*-(*t*-butyldimethylsilyl)-*N*-methyltrifluoroacetamide (MTBSTFA) to derivatize 20 phenolic compounds in PM atmospheric samples prior to their determination by GC-MS. This derivatization agent is generally used for determining all types of phenols in environmental samples since it gives *t*-butyldimethylsilyl derivatives, which exhibit characteristic EI-MS spectra, and it has been observed that they are stable for several days. *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (MSTFA) is also used [80] as a silylating agent, as well as diazomethane or boron trifluoride in methanol or butanol as methylating agents, but to a lesser extent.

#### **4.2. Liquid chromatography**

Liquid chromatography (LC) or recently ultra-high-performance liquid chromatography (UHPLC) has also been applied to determine organic compounds, such as some polar and non-volatile compounds that can be present in the atmospheric PM. Therefore, it is expected that this technique has been used in less studies due to the physico-chemical properties of the possible compounds that can be bonded to the atmospheric particles (Table 2).

There are several types of analytical columns commercially available that can be used in LC methods to determine different atmospheric pollutants bonded to outdoor PM. Those based on reversed phase as the stationary phase are the most used. Among them, the C<sub>18</sub> columns are the most common, as can be seen in Table 2 [2,15,30,45]. However, other types of reversed phase columns, such as ether-linked phenyl stationary phase that provides polar and aromatic reversed phase selectivity [81], or chiral columns such as the CHIROBIOTIC® TAG [45] has also been applied for specific purposes.

The analytical methods based on the LC technique combined with ultraviolet or diode array detectors (UV and DAD, respectively) or fluorescence detectors (FLD) are widely used for determining organic contaminants. Several authors [30,80,82] have determined different kinds of compounds such as di-carboxylic acids (DCAs), PAHs, free amino acids (FAAs) and primary amines in different fractions of the PM from outdoor air using LC followed by UV or FLD or both in series. However, a derivatization step is sometimes

required to improve the determination of some target compounds by these types of detectors. For example, for improving the selectivity and sensitivity of the method, Ho et al. [82] used 6-aminoquinolyl-N-hydroxysuccinimidyl carbamate (AQC) reagent to derivatize 24 organic nitrogen species present in the atmospheric PM<sub>2.5</sub> from Xi'an (China) to be determined by LC-FLD.

Regarding other types of detectors that can be coupled to LC systems, several authors reported the widespread use of MS detectors for characterizing the atmospheric PM. Among the interfaces used to couple LC and MS techniques, electrospray ionisation (ESI) is one of the most employed due to its high applicability. For example, Table 2 shows different kinds of compounds determined by LC or UHPLC coupled to MS or MS/MS. Most of them used ESI in the negative or positive mode as an interface due to the properties of the target compounds. For example, Raina-Fulton et al. [81] and Di Filippo et al. [15] determined neonicotinoid insecticides/strobilurin fungicides and pesticides, respectively, in the respirable fraction of airborne particles using the LC-ESI-MS/MS(QqQ) technique. Raina-Fulton et al. used the positive mode in ESI to ionize the target compounds and reached MDLs from 0.5 to 9.8 pg m<sup>-3</sup>, while Di Filippo et al. used the negative ionization mode for some of the compounds and achieved LODs from 1.1 to 86.7 ng mL<sup>-1</sup>. Moreover, the combination of ESI with MS/MS allows the acquisition of structural information apart from obtaining the molecular ion; therefore, the selectivity increased as well as the sensitivity. Crenn et al. [30] studied PAHs and dicarboxylic acids (DCAs) present in PM<sub>2.5</sub> particles using UHPLC-ESI(-)-TOF and the LODs obtained for PAHs were between 1 and 43 ng L<sup>-1</sup> and those obtained for DCAs ranged between 0.1 and 9.3 µg L<sup>-1</sup>.

Another type of interface widely used in LC-MS systems is the atmospheric-pressure chemical ionization (APCI) technique. Unlike the ESI technique, APCI is mainly applied to polar and less polar compounds and relatively more volatile compounds. As an example of its use, Wnorowski et al. [83] profiled quinones in ambient air samples using HPLC-APCI(-)-MS/MS(QqQ) equipment. With the method optimised, the LODs obtained for the target compounds were between 0.54·10<sup>-3</sup> and 21.59·10<sup>-3</sup> ng µL<sup>-1</sup> and the reproducibility (in %RSD) of the method was from 7 to 13%.

Another recently developed type of ionisation source is the atmospheric pressure photo-ionization (APPI) which has also been used to couple LC with MS systems but to a lesser extent compared to the previous ones. The APPI interface has a similar ionization mechanism to the APCI but the corona discharge has been replaced with a Kr lamp. This technique is very useful for non-polar analytes that are difficult to ionize with ESI or APCI such as PAHs, PCDDs, PCDFs, among others. Moreover, some authors reported that with

the APPI interface fewer matrix effects were observed than with the other alternative ionization methods mentioned above, such as ESI or APCI [84].

Some of the MS analysers that can be used after the LC interfaces described above have been mentioned in the present section. They can be the same as those used in GC-MS systems as it can be seen in Table 2. Those based on MS/MS techniques with QqQ analysers are some of the most used [15,81]. For example, Raina-Fulton et al. [81] used a UHPLC-ESI(+) -MS/MS(QqQ) to determine seven neonicotinoid insecticides and six strobilurin fungicides in PM samples from outdoor air. They achieved instrumental detection limits between 0.5 and 10.0 ng mL<sup>-1</sup> and method detection limits between 1.0 and 10.0 pg m<sup>-3</sup>.

Moreover, the HRMS technique using different types of analysers is also increasingly used by several authors due to the high confirmation power that it has even in complex samples. For example, Zangrandó et al. [45] determined phenolic compounds (PCs) and D-L free amino acids (FAAs) as organic biomarkers in TSP samples. They used a hybrid LTQ Orbitrap XL analyser in negative and positive mode, respectively and the instrumental limits of detections (IDLs) were between 0.1 and 7 ng mL<sup>-1</sup>. On the other hand, Crenn et al. [30] determined several types of dicarboxylic acids (DCAs) present in the fine particles of an industrialized coastal site using a UHPLC coupled to an TOF through an ESI source running in negative mode. They obtained instrumental detection limits between 0.1 and 9.3 µg L<sup>-1</sup>.

#### 4.3. Other determination techniques

Apart from the chromatographic techniques used to determine organic pollutants in atmospheric PM discussed in the sections above, there are also other determination methods based on separation techniques such as the capillary electrophoresis (CE) technique. Although there are only a few studies based on this technique to analyse some contaminants present in atmospheric PM samples, it could be an attractive alternative to analyse these types of samples in terms of cost-effectiveness. For example, Li et al. [55] determined carbonyl pollutants from PM<sub>2.5</sub> by CE-MS, using micellar electrokinetic chromatography (MECK) separation mode after USAE with ACN followed by a clean-up step with MMIPs. Teich et al. [56] also used CE coupled to MS through an ESI interface in negative mode to determine several nitrophenolic compounds from atmospheric particles. The instrumental LODs were between 0.025 (3-methyl-4-nitrophenol) and 7.5 µmol L<sup>-1</sup> (2-nitrophenol).

Furthermore, there are some authors who have reported analytical methods based on determination techniques that can be used even without a prior separation technique. This is the case of some mass spectrometer systems, where the extracted sample can be infused directly to the ionization source to be subsequently analysed. An example of this is the work carried out by McCulloch et al. [84], who detected polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran homologues (PCDDs and PCDFs, respectively) within the vicinity of industrial incinerators. The PM filter was extracted by a Soxhlet extraction with toluene followed by a multi-step clean-up. The final extract was then directly injected by infusion to the APPI source through the inlet of the ceramic nebulizer followed by an MS/MS(QqQ) analyser. The analysis took place in about 2 min, saving analysis costs and time. The technique used demonstrated high ionization efficiency for the target compounds allowing LODs of around 1 pg for each.

## 5. Conclusions

Several analytical techniques can be used to determine some groups of organic compounds in atmospheric PM. A deep search in the bibliography provides information about the most techniques used in this type of analysis. Researchers are continually developing new methods based on the latest techniques and improving the existing ones.

The selection of analytical techniques to chemically characterize atmospheric PM depends greatly on scientific purposes. Thus, careful attention must be paid to the choice of technique, even at the sampling stage. Although there are a large variety of different available analytical methods to characterize the chemical composition of the outdoor PM, those based on gas chromatography are the most used. With regards to the sampling process, the active sampling mode is the preferred because it provides a higher pre-concentration factor in less sampling time. Once the PM retention filter is sampled, the extraction techniques with solid-liquid extraction principles such as Soxhlet, USAE and PLE are the most used. Depending on the analysis objectives and the complexity of the sample, a clean-up step after the extraction process is sometimes required. Among the available clean-up strategies, the column chromatography filled with silica, alumina or a mixture of them is widely described in the literature concerning this type of samples.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgements

The authors would like to thank the financial support for the research leading to these results from the *Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MINECO)*, the *Agencia Estatal de Investigación (AEI)* and the European Regional Development Fund (ERDF) (CTQ2017-84373-R).

## REFERENCES

- [1] V. Desauziers, Traceability of pollutant measurements for ambient air monitoring, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 252–260. doi:10.1016/S0165-9936(04)00310-3.
- [2] J.H. Murillo, M.C. Villalobos, J.F. Rojas Marín, V.H.B. Guerrero, D. Solórzano Arias, Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> atmospheric particles in the Metropolitan Area of Costa Rica: Sources, temporal and spatial variations, *Atmos. Pollut. Res.* 8 (2017) 320–327. doi:10.1016/j.apr.2016.10.002.
- [3] R. Jin, M. Zheng, H. Yang, L. Yang, X. Wu, Y. Xu, G. Liu, Gas–particle phase partitioning and particle size distribution of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in haze, *Environ. Pollut.* 231 (2017) 1601–1608. doi:10.1016/j.envpol.2017.09.066.
- [4] M. Stracquadanio, G. Apollo, C. Trombini, A Study of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5</sub>-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at an Urban Site in the Po Valley (Bologna, Italy), *Water. Air. Soil Pollut.* 179 (2007) 227–237. doi:10.1007/s11270-006-9227-6.
- [5] A.I. Rushdi, A.H. El-Mubarak, L. Lijotra, M.T. Al-Otaibi, M.A. Qurban, K.F. Al-Mutlaq, B.R.T. Simoneit, Characteristics of organic compounds in aerosol particulate matter from Dhahran city, Saudi Arabia, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S3532–S3547. doi:10.1016/j.arabjc.2014.03.001.
- [6] W.J. Deng, H.L. Zheng, A.K.Y. Tsui, X.W. Chen, Measurement and health risk assessment of PM<sub>2.5</sub>, flame retardants, carbonyls and black carbon in indoor and outdoor air in kindergartens in Hong Kong, *Environ. Int.* 96 (2016) 65–74. doi:10.1016/j.envint.2016.08.013.
- [7] E.S. Galvão, J.M. Santos, A.T. Lima, N.C. Reis, M.T.D. Orlando, R.M. Stuetz, Trends in analytical techniques applied to particulate matter characterization: A critical review of fundaments and applications, *Chemosphere.* 199 (2018) 546–568. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.02.034.
- [8] R.W. Atkinson, H.R. Anderson, J. Sunyer, J. Ayres, M. Baccini, J.M. Vonk, A. Boumghar, F. Forastiere, B. Forsberg, G. Touloumi, J. Schwartz, K. Katsouyanni,

- Acute Effects of Particulate Air Pollution on Respiratory Admissions, Am. J. Respir. Crit. Care Med. 164 (2001) 1860–1866. doi:10.1164/rccm2010138.
- [9] K. Asante-Duah, Chapter 6: Exposure assessment: Analysis of human intake of chemicals, in: B.J.Alloway and J.T. Trevors (Ed.), Public Heal. Risk Assess. Hum. Expo. to Chem., Kluwer Academic Publishers , The Netherlands, 2002: pp.105-135.
- [10] World Health Organization, Air Quality Guidelines. Global Update 2005. Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide., Geneva. (2006). [http://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](http://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) (accessed October 18, 2018).
- [11] M. Elmes, M. Gasparon, Sampling and single particle analysis for the chemical characterisation of fine atmospheric particulates: A review, J. Environ. Manage. 202 (2017) 137–150. doi:10.1016/j.jenvman.2017.06.067.
- [12] Q. Zhu, X. Zhang, S. Dong, L. Gao, G. Liu, M. Zheng, Gas and particle size distributions of polychlorinated naphthalenes in the atmosphere of Beijing, China, Environ. Pollut. 212 (2016) 128–134. doi:10.1016/j.envpol.2016.01.065.
- [13] J. Li, Z. Xie, W. Mi, S. Lai, C. Tian, K.C. Emeis, R. Ebinghaus, Organophosphate Esters in Air, Snow, and Seawater in the North Atlantic and the Arctic, Environ. Sci. Technol. 51 (2017) 6887–6896. doi:10.1021/acs.est.7b01289.
- [14] B. Barbas, A. de la Torre, P. Sanz, I. Navarro, B. Artíñano, M.A. Martínez, Gas/particle partitioning and particle size distribution of PCDD/Fs and PCBs in urban ambient air, Sci. Total Environ. 624 (2018) 170–179. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.114.
- [15] P. Di Filippo, D. Pomata, C. Riccardi, F. Buiarelli, M. De Gennaro, C. Console, V. Laurendi, D. Puri, Determination of Pesticides in the Respirable Fraction of Airborne Particulate Matter by High-performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, Anal. Lett. 51 (2018) 600–612. doi:10.1080/00032719.2017.1338713.
- [16] USEPA, National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter, (2006). <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2006-10-17/pdf/06-8477.pdf>.
- [17] European Environment Agency, Air Quality in Europe – 2016 Report. European Environment Agency EEA Report No 28/2016, 2016.
- [18] Official Journal of the European Union, Directive 2015/1480/EC, Comm. Regul. No 752/2014. 208/1 (2015) 1–71. [http://eur-lex.europa.eu/pri/en/oj/dat/2003/I\\_285/I\\_28520031101en00330037.pdf](http://eur-lex.europa.eu/pri/en/oj/dat/2003/I_285/I_28520031101en00330037.pdf).
- [19] European parliament and the council of the european union, Directive 2008/50/EC of on ambient air quality and cleaner air for Europe, (2008). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=en>.

- [20] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, R.M. Marcé, F. Borrull, Risk assessment related to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particle phases near industrial sites, *Environ. Health Perspect.* 119 (2011) 1110–1116. doi:10.1289/ehp.1002855.
- [21] European parliament and the council of the european union, Directive 2004/107/EC relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, *Off. J. Eur. Union.* (2004).
- [22] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Amendments to 1990 Clean Air Act-List of 189 Hazardous Air Pollutants, (1994).
- [23] C.R. EU, Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council as regards maximum levels and action thresholds for dioxins and polychlorinated biphenyls, *Off. J. Eur. Union.* 8 (2012) 1–7. doi:10.2903/j.efsa.2011.2355.
- [24] J.D. Allan, J.L. Jimenez, P.I. Williams, M. Rami Alfarra, K.N. Bower, J.T. Jayne, H. Coe, D.R. Worsnop, Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 1. Techniques of data interpretation and error analysis, *J. Geophys. Res. D Atmos.* 108 (2003) AAC 1-1-AAC 1-10. doi:10.1029/2002JD002358.
- [25] H.Y. Yang, Y.L. Tseng, H.L. Chuang, T.C. Li, C.S. Yuan, J.J. Lee, Chemical fingerprint and source identification of atmospheric fine particles sampled at three environments at the tip of Southern Taiwan, *Aerosol Air Qual. Res.* 17 (2017) 529–542. doi:10.4209/aaqr.2016.03.0102.
- [26] J.D. Allan, J.L. Jimenez, P.I. Williams, M. Rami Alfarra, K.N. Bower, J.T. Jayne, H. Coe, D.R. Worsnop, Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 2. Measurements of fine particulate chemical composition in two U.K. cities, *J. Geophys. Res. D Atmos.* 108 (2003) AAC 2-1-AAC 2-15. doi:10.1029/2003JD001607.
- [27] P. Di Vaio, B. Cocozziello, A. Corvino, F. Fiorino, F. Frecentese, E. Magli, G. Onorati, I. Saccone, V. Santagada, G. Settimo, B. Severino, E. Perissutti, Level, potential sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter (PM10) in Naples, *Atmos. Environ.* 129 (2016) 186–196. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.01.020.
- [28] A. Maceira, F. Borrull, R.M. Marcé, Occurrence of plastic additives in outdoor air particulate matters from two industrial parks of Tarragona, Spain: Human inhalation intake risk assessment, *J. Hazard. Mater.* 373 (2019) 649–659. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.04.014.
- [29] W.E. Wilson, J.C. Chow, C. Claiborn, W. Fusheng, J. Engelbrecht, J.G. Watson, Monitoring of particulate matter outdoors, *Chemosphere.* 49 (2002) 1009–1043. doi:10.1016/S0045-6535(02)00270-9.
- [30] V. Crenn, I. Fronval, D. Petitprez, V. Riffault, Fine particles sampled at an urban background site and an industrialized coastal site in Northern France — Part 1:

Seasonal variations and chemical characterization, *Sci. Total Environ.* 578 (2017) 203–218. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.11.165.

- [31] O. Amador-Muñoz, R. Villalobos-Pietrini, M.C. Agapito-Nadales, Z. Munive-Colín, L. Hernández-Mena, M. Sánchez-Sandoval, S. Gómez-Arroyo, J.L. Bravo-Cabrera, J. Guzmán-Rincón, Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of México City: Seasonal behavior and human exposure, *Atmos. Environ.* 44 (2009) 122–130. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.07.012.
- [32] G. Goudarzi, E. Idani, N. Alavi, S. Salmanzadeh, A.A. Babaei, S. Geravandi, M.J. Mohammadi, M. Mahboubi, M. Moradi, Association of polycyclic aromatic hydrocarbons of the outdoor air in Ahvaz, southwest Iran during warm-cold season, *Toxin Rev.* 36 (2017) 282–289. doi:10.1080/15569543.2017.1304422.
- [33] L. Wang, Y. Zhao, X. Yi, Z. Wang, Y. Yi, T. Huang, H. Gao, J. Ma, Spatial distribution of atmospheric PAHs and their genotoxicity in petrochemical industrialized Lanzhou valley, northwest China, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 12820–12834. doi:10.1007/s11356-017-8808-9.
- [34] F. De Nicola, E. Concha Graña, J.R. Aboal, A. Carballeira, J. Fernández, P. López Mahía, D. Prada Rodríguez, S. Muniategui Lorenzo, PAH detection in *Quercus robur* leaves and *Pinus pinaster* needles: A fast method for biomonitoring purpose, *Talanta*. 153 (2016) 130–137. doi:10.1016/j.talanta.2016.01.067.
- [35] G. Fellet, F. Pošćić, S. Licen, L. Marchiol, R. Musetti, A. Tolli, P. Barbieri, G. Zerbi, PAHs accumulation on leaves of six evergreen urban shrubs: A field experiment, *Atmos. Pollut. Res.* 7 (2016) 915–924. doi:10.1016/j.apr.2016.05.007.
- [36] I. Tavera Busso, F. Tames, J.A. Silva, S. Ramos, V. Homem, N. Ratola, H. Carreras, Biomonitoring levels and trends of PAHs and synthetic musks associated with land use in urban environments, *Sci. Total Environ.* 618 (2018) 93–100. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.10.295.
- [37] E.D. Wannaz, G.A. Abril, J.H. Rodriguez, M.L. Pignata, Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial and urban areas using passive air samplers and leaves of *Tillandsia capillaris*, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 1028–1035. doi:10.1016/j.jece.2013.08.012.
- [38] P. hao Su, G.T. Tomy, C. yan Hou, F. Yin, D. Iun Feng, Y. sheng Ding, Y. fan Li, Gas/particle partitioning, particle-size distribution of atmospheric polybrominated diphenyl ethers in southeast Shanghai rural area and size-resolved predicting model, *Chemosphere*. 197 (2018) 251–261. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.01.005.
- [39] J. Cortés, C.M. González, L. Morales, M. Abalos, E. Abad, B.H. Aristizábal, PCDD/PCDF and dl-PCB in the ambient air of a tropical Andean city: Passive and active sampling measurements near industrial and vehicular

- pollution sources, *Sci. Total Environ.* 491–492 (2014) 67–74. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.01.113.
- [40] Y. Dong, S. Fu, Y. Zhang, H. Nie, Z. Li, Polybrominated diphenyl ethers in atmosphere from three different typical industrial areas in Beijing, China, *Chemosphere*. 123 (2015) 33–42. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.11.043.
- [41] Z.Y. Li, Y.L. Zhang, L. Chen, Seasonal variation and gas/particle partitioning of PCBs in air from central urban area of an industrial base and coastal city –Tianjin, China, *Aerosol Air Qual. Res.* 15 (2015) 1059–1071. doi:10.4209/aaqr.2015.01.0035.
- [42] L. Liu, J. Tang, G. Zhong, X. Zhen, X. Pan, C. Tian, Spatial distribution and seasonal variation of four current-use pesticides (CUPs) in air and surface water of the Bohai Sea, China, *Sci. Total Environ.* 621 (2018) 516–523. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.282.
- [43] J. Castro-Jiménez, B. Barhoumi, A. Paluselli, M. Tedetti, B. Jiménez, J. Muñoz-Arnanz, H. Wortham, M.R. Driss, R. Sempéré, Occurrence, Loading, and Exposure of Atmospheric Particle-Bound POPs at the African and European Edges of the Western Mediterranean Sea, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 13180–13189. doi:10.1021/acs.est.7b04614.
- [44] X. Yang, D. Ren, W. Sun, X. Li, B. Huang, R. Chen, C. Lin, X. Pan, Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with total suspended particles and surface soils in Kunming, China: Distribution, possible sources, and cancer risks, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 6696–6712. doi:10.1007/s11356-014-3858-8.
- [45] R. Zangrando, E. Barbaro, T. Kirchgeorg, M. Vecchiato, E. Scalabrin, M. Radaelli, D. Đorđević, C. Barbante, A. Gambaro, Five primary sources of organic aerosols in the urban atmosphere of Belgrade (Serbia), *Sci. Total Environ.* 571 (2016) 1441–1453. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.188.
- [46] G. Martins Pereira, K. Teinilä, D. Custódio, A. Gomes Santos, H. Xian, R. Hillamo, C.A. Alves, J. Bittencourt De Andrade, G. Olímpio Da Rocha, P. Kumar, R. Balasubramanian, M. De Fátima Andrade, P.D.C. Vasconcellos, Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment, *Atmos. Chem. Phys.* 17 (2017) 11943–11969. doi:10.5194/acp-17-11943-2017.
- [47] G. Mirivel, V. Riffault, J.-C. Galloo, Analysis of phthalic, isophthalic and long-chain (C4–C12) dicarboxylic acids in atmospheric aerosols by UPLC/ESI/ToF-MS, *Anal. Methods.* 3 (2011) 1172–1179. doi:10.1039/c0ay00677g.
- [48] A.E. Clark, S. Yoon, R.J. Sheesley, S. Usenko, Pressurized liquid extraction technique for the analysis of pesticides, PCBs, PBDEs, OPEs, PAHs, alkanes, hopanes, and steranes in atmospheric particulate matter, *Chemosphere*. 137 (2015) 33–44. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.04.051.

- [49] W. Liu, Y. Wang, Y. Chen, S. Tao, W. Liu, Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, surface soil and wheat grain near a large steel-smelting manufacturer in northern China, *J. Environ. Sci. (China)*. 57 (2017) 93–103. doi:10.1016/j.jes.2016.10.016.
- [50] A.H. Abdollahi, M. Gheisari, S.M. Talebi, A. Abdollahi, Sequential extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and metals from airborne particulate matter, *Asian J. Chem.* 22 (2010) 3054–3058.
- [51] Y.H. Kim, K.H. Kim, A simple methodological validation of the gas/particle fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–12. doi:10.1038/srep11679.
- [52] I. Elorduy, S. Elcoroaristizabal, N. Durana, J.A. García, L. Alonso, Diurnal variation of particle-bound PAHs in an urban area of Spain using TD-GC/MS: Influence of meteorological parameters and emission sources, *Atmos. Environ.* 138 (2016) 87–98. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.012.
- [53] W. Wang, L. Jing, J. Zhan, B. Wang, D.P. Zhang, H.W. Zhang, D.Q. Wang, Y. Yang, J. Zhao, Y.F. Sun, X.H. Bi, X.T. Wang, J.L. Feng, Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbon pollution during the Shanghai World Expo 2010, *Atmos. Environ.* 89 (2014) 242–248. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.02.031.
- [54] J.L. Sun, X. Jing, W.J. Chang, Z.X. Chen, H. Zeng, Cumulative health risk assessment of halogenated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matters in urban air, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 113 (2015) 31–37. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.11.024.
- [55] Y. Li, H. Sun, Determination of carbonyl pollutants adsorbed on ambient particulate matter of type PM2.5 by using magnetic molecularly imprinted microspheres for sample pretreatment and capillary electrophoresis for separation and quantitation, *Microchim. Acta*. 185 (2018) Article number 122. doi:<https://doi.org/10.1007/s00604-017-2650-0>.
- [56] M. Teich, D. Van Pinxteren, H. Herrmann, Determination of nitrophenolic compounds from atmospheric particles using hollow-fiber liquid-phase microextraction and capillary electrophoresis/mass spectrometry analysis, *Electrophoresis*. 35 (2014) 1353–1361. doi:10.1002/elps.201300448.
- [57] A. Maceira, R.M. Marcé, F. Borrull, Occurrence of benzothiazole, benzotriazole and benzenesulfonamide derivates in outdoor air particulate matter samples and human exposure assessment, *Chemosphere*. 193 (2018) 557–566. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.11.073.
- [58] M. Aragón, R.M. Marcé, F. Borrull, Determination of N-nitrosamines and nicotine in air particulate matter samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry, *Talanta*. 115 (2013) 896–901. doi:10.1016/j.talanta.2013.07.010.

- [59] S. Khedidji, C. Balducci, R. Ladjii, A. Cecinato, M. Perilli, N. Yassaa, Chemical composition of particulate organic matter at industrial, university and forest areas located in Bouira province, Algeria, *Atmos. Pollut. Res.* 8 (2017) 474–482. doi:10.1016/j.apr.2016.12.005.
- [60] I. El Haddad, B. D'Anna, B. Temime-Roussel, M. Nicolas, A. Boreave, O. Favez, D. Voisin, J. Sciare, C. George, J.L. Jaffrezo, H. Wortham, N. Marchand, Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols: Case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille, *Atmos. Chem. Phys.* 13 (2013) 7875–7894. doi:10.5194/acp-13-7875-2013.
- [61] L. Ahrens, T. Harner, M. Shoeib, Temporal variations of cyclic and linear volatile methylsiloxanes in the atmosphere using passive samplers and high-volume air samplers, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 9374–9381. doi:10.1021/es502081j.
- [62] A. Sylvestre, A. Mizzi, S. Mathiot, F. Masson, J.L. Jaffrezo, J. Dron, B. Mesbah, H. Wortham, N. Marchand, Comprehensive chemical characterization of industrial PM<sub>2.5</sub> from steel industry activities, *Atmos. Environ.* 152 (2017) 180–190. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.12.032.
- [63] R. Jin, G. Liu, X. Jiang, Y. Liang, H. Fiedler, L. Yang, Q. Zhu, Y. Xu, L. Gao, G. Su, K. Xiao, M. Zheng, Profiles, sources and potential exposures of parent, chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in haze associated atmosphere, *Sci. Total Environ.* 593–594 (2017) 390–398. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.134.
- [64] F. Liu, X. Bi, G. Zhang, L. Peng, X. Lian, H. Lu, Y. Fu, X. Wang, P. Peng, G. Sheng, Concentration, size distribution and dry deposition of amines in atmospheric particles of urban Guangzhou, China, *Atmos. Environ.* 171 (2017) 279–288. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.10.016.
- [65] R. Romero, R. Sienra, P. Richter, Efficient Screening Method for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Airborne Particles. Application in Real Samples of Santiago–Chile Metropolitan Urban Area, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 2375–2381. doi:10.1016/S1352-2310(02)00161-9.
- [66] L. Ahrens, M. Shoeib, T. Harner, M. Koblizková, E.J. Reiner, Characterization of two passive air samplers for per- and polyfluorinated substances, *Organohalogen Compd.* 74 (2012) 339–342. doi:dx.doi.org/10.1021/es4048945.
- [67] M. Hallquist, J.C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N.M. Donahue, C. George, a. H. Goldstein, J.F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M.E. Jenkin, J.L. Jimenez, a. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, T.F. Mentel, a. Monod, a. S.H. Prévôt, J.H. Seinfeld, J.D. Surratt, R. Szmigielski, J. Wildt, The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.* 9 (2009) 5155–5236. doi:10.5194/acp-9-5155-2009.

- [68] X. Yu, W. Song, Q. Yu, S. Li, M. Zhu, Y. Zhang, W. Deng, W. Yang, Z. Huang, X. Bi, X. Wang, Fast screening compositions of PM<sub>2.5</sub> by ATR-FTIR: Comparison with results from IC and OC/EC analyzers, *J. Environ. Sci. (China)*. 71 (2018) 76–88. doi:10.1016/j.jes.2017.11.021.
- [69] J.T.V. Matos, R.M.B.O. Duarte, S.P. Lopes, A.M.S. Silva, A.C. Duarte, Persistence of urban organic aerosols composition: Decoding their structural complexity and seasonal variability, *Environ. Pollut.* 231 (2017) 281–290. doi:10.1016/j.envpol.2017.08.022.
- [70] S. Morville, A. Scheyer, P. Mirabel, M. Millet, A multiresidue method for the analysis of phenols and nitrophenols in the atmosphere, *J. Environ. Monit.* 6 (2004) 963–966. doi:10.1039/b408756a.
- [71] A.P. Francisco, A.C. Nardocci, M.Y. Tominaga, C.R. da Silva, J.V. de Assunção, Spatial and seasonal trends of polychlorinated dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in air using passive and active samplers and inhalation risk assessment, *Atmos. Pollut. Res.* 8 (2017) 979–987. doi:10.1016/j.apr.2017.03.007.
- [72] G. Geldenhuys, E.R. Rohwer, Y. Naudé, P.B.C. Forbes, Monitoring of atmospheric gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in South African platinum mines utilising portable denuder sampling with analysis by thermal desorption-comprehensive gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*. 1380 (2015) 17–28. doi:10.1016/j.chroma.2014.12.062.
- [73] Y.G. Ahn, S.H. Jeon, H.B. Lim, N.R. Choi, G.S. Hwang, Y.P. Kim, J.Y. Lee, Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient aerosols by using one-dimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography combined with mass spectrometric method: A comparative study, *J. Anal. Methods Chem.* 2018 (2018) Article number 8341630. doi:10.1155/2018/8341630.
- [74] A.P. Rutter, D.C. Snyder, E.A. Stone, B. Shelton, J. DeMinter, J.J. Schauer, Preliminary assessment of the anthropogenic and biogenic contributions to secondary organic aerosols at two industrial cities in the upper Midwest, *Atmos. Environ.* 84 (2014) 307–313. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.11.014.
- [75] M. Odabasi, Y. Dumanoglu, M. Kara, H. Altiok, T. Elbir, A. Bayram, Polychlorinated naphthalene (PCN) emissions from scrap processing steel plants with electric-arc furnaces, *Sci. Total Environ.* 574 (2017) 1305–1312. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.08.028.
- [76] Y. Zhang, R. Li, J. Fang, C. Wang, Z. Cai, Simultaneous determination of eighteen nitro-polyaromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> by atmospheric pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Chemosphere*. 198 (2018) 303–310. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.01.131.

- [77] M. Tutino, A. Di Gilio, A. Laricchiuta, G. Assennato, G. de Gennaro, An improved method to determine PM-bound nitro-PAHs in ambient air, *Chemosphere*. 161 (2016) 463–469. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.07.015.
- [78] F. Cazier, P. Genevray, D. Dewaele, H. Nouali, A. Verdin, F. Ledoux, A. Hachimi, L. Courcot, S. Billet, S. Bouhsina, P. Shirali, G. Garçon, D. Courcot, Characterisation and seasonal variations of particles in the atmosphere of rural, urban and industrial areas: Organic compounds, *J. Environ. Sci. (China)*. 44 (2016) 45–56. doi:10.1016/j.jes.2016.01.014.
- [79] Y. Zhao, J. Zhan, G. Liu, M. Zheng, R. Jin, L. Yang, L. Hao, X. Wu, X. Zhang, P. Wang, Evaluation of dioxins and dioxin-like compounds from a cement plant using carbide slag from chlor-alkali industry as the major raw material, *J. Hazard. Mater.* 330 (2017) 135–141. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.02.018.
- [80] R. Van Den Heuvel, J. Staelens, G. Koppen, G. Schoeters, Toxicity of urban PM10 and relation with tracers of biomass burning, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 15 (2018) 1–19. doi:10.3390/ijerph15020320.
- [81] R. Raina-Fulton, Determination of neonicotinoid insecticides and strobilurin fungicides in particle phase atmospheric samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Agric. Food Chem.* 63 (2015) 5152–5162. doi:10.1021/acs.jafc.5b01347.
- [82] K.F. Ho, S.S.H. Ho, R.J. Huang, S.X. Liu, J.J. Cao, T. Zhang, H.C. Chuang, C.S. Chan, D. Hu, L. Tian, Characteristics of water-soluble organic nitrogen in fine particulate matter in the continental area of China, *Atmos. Environ.* 106 (2015) 252–261. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.02.010.
- [83] A. Wnorowski, J.P. Charland, Profiling quinones in ambient air samples collected from the Athabasca region (Canada), *Chemosphere*. 189 (2017) 55–66. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.09.003.
- [84] R. McCulloch, A. Alvaro, A.M. Astudillo, J.C. del Castillo, M. Gómez, J.M. Martín, M. Amo-González, A novel atmospheric pressure photoionization – Mass spectrometry (APPI-MS) method for the detection of polychlorinated dibenzo P-dioxins and dibenzofuran homologues in real environmental samples collected within the vicinity of industrial incinerators, *Int. J. Mass Spectrom.* 421 (2017) 135–143. doi:10.1016/j.ijms.2017.05.016.
- [85] A.A. Jamhari, M. Sahani, M.T. Latif, K.M. Chan, H.S. Tan, M.F. Khan, N. Mohd Tahir, Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM10 of urban, industrial and semi-urban areas in Malaysia, *Atmos. Environ.* 86 (2014) 16–27. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.12.019.
- [86] R. Jin, G. Liu, M. Zheng, H. Fiedler, X. Jiang, L. Yang, X. Wu, Y. Xu, Congener-specific determination of ultratrace levels of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmosphere and industrial stack gas by isotopic dilution

gas chromatography/high resolution mass spectrometry method, *J. Chromatogr. A.* 1509 (2017) 114–122. doi:10.1016/j.chroma.2017.06.022.

- [87] J. Saikia, P. Khare, P. Saikia, B.K. Saikia, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) around tea processing industries using high-sulfur coals, *Environ. Geochem. Health.* 39 (2017) 1101–1116. doi:10.1007/s10653-016-9879-0.
- [88] K. Křůmal, P. Mikuška, Z. Večeřa, Characterization of organic compounds in winter PM1 aerosols in a small industrial town, *Atmos. Pollut. Res.* 8 (2017) 930–939. doi:10.1016/j.apr.2017.03.003

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

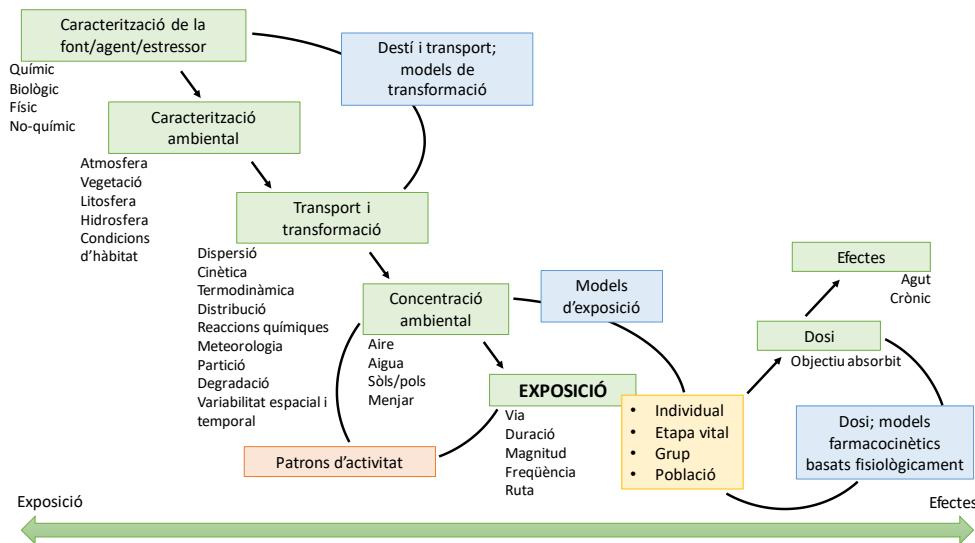
**1.3. Avaluació de l'exposició humana i la caracterització  
del risc per a la salut**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

Actualment, i com s'ha anat comentant al llarg d'aquesta Tesi Doctoral, els éssers humans estem exposats contínuament a un ampli ventall de compostos químics, ja sigui en ambients interiors com en exteriors. Aquesta contínua exposició a substàncies químiques presents en el nostre dia a dia, pot suposar un risc significatiu per a la població degut als efectes potencials sobre la salut humana d'aquests compostos. És per això que, al llarg dels darrers anys, ha hagut un increment exponencial de la preocupació pels riscs que aquests poden causar. A més a més, si hi afegim la coneixença de l'elevada presència de gran part d'aquests compostos en el medi ambient de qualsevol indret del planeta, la preocupació de la societat moderna és encara més elevada. Com s'ha pogut veure en les seccions anteriors, és pràcticament impossible viure en una societat lliure de contaminants. Aquests poden ser propagats pel vent, transportats per l'aigua i bioacumulats en la cadena alimentària i per tant, finalment arribar directament o indirecta als humans. Així doncs, en aquesta secció, es mostrerà una visió general del procés d'avaluació de l'exposició humana als contaminants, especialment centrada en la ingestió humana no dietètica mitjançant la inhalació, així com també del procés per la caracterització del seu risc per la salut.

L'any 2012, el Consell Nacional de Recerca (NRC) va publicar un informe titulat "*Exposure Science in the 21st Century: A Vision and a Strategy*" el qual definia la ciència de l'exposició com a "la recollida i anàlisi de la informació quantitativa i qualitativa necessària per comprendre la naturalesa del contacte entre receptors i estressors físics, químics o biològics" [289]. Així doncs, la ciència de l'exposició forma part de la ciència interdisciplinària ambiental i l'avaluació de l'exposició és una branca que se centra en els processos que tenen lloc a la interfície entre l'ambient que conté el contaminant d'interès i l'organisme/s a ser considerat/s. La Figura 20 mostra els processos i la informació clau de la ciència de l'exposició i la seva evaluació. Aquests processos comencen amb l'entrada d'un contaminant en el medi i acaben amb la caracterització de la seva dosi. Més concretament, una font allibera agents (químics, físics, biològics, ...) al medi, els quals poden patir canvis químics (reaccions químiques o de degradació) i/o físics (dispersió, partício, ...). Aquests contaminants i/o els seus productes de transformació són transportats pel medi ambient i es poden trobar en diferents ambients i matrius, inclosos l'aire, l'aigua, el sòl, la pols, els aliments i les superfícies. La magnitud de l'exposició depèn de la concentració en què es troba el contaminant en el medi i de la durada i la freqüència del contacte entre el contaminant i el receptor (patrons d'activitat). L'exposició es converteix en una dosi quan el contaminant es desplaça a través de la superfície d'exposició externa del receptor i és absorbit al cos (totalment o parcial), i posteriorment dispersat per tot el cos ja sigui en la seva forma nativa, en la metabolitzada o bé en ambdues (biodisponibilitat). Aquesta distribució depèn de la cinètica d'absorció al cos, la

distribució pel cos, el metabolisme dels diferents teixits del cos i finalment de l'eliminació (ADME, absorció, distribució, metabolisme i excreció) [290,291]. Així doncs, l'objectiu final de la ciència de l'exposició és la dosi que rep el teixit intern, l'òrgan o qualsevol ubicació del cos on la dosi iniciï vies de toxicitat que desencadenin un efecte advers per la salut humana. Aquest punt final és el punt de partida de la toxicologia.

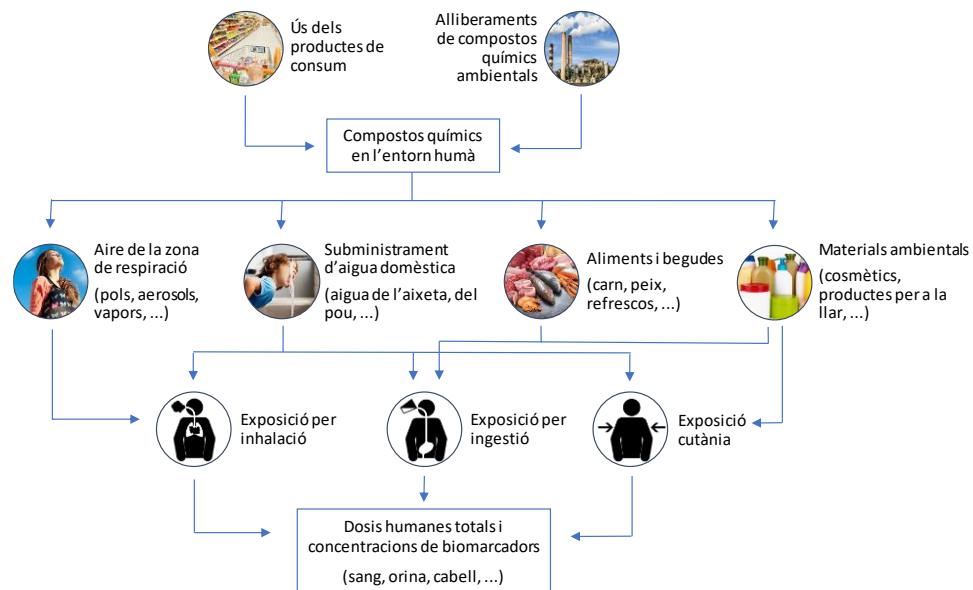


**Figura 20.** Processos clau dins la ciència de l'exposició. Adaptat de [289].

En aquest sentit, l'avaluació de l'exposició és una aplicació d'aquest camp de la ciència que és fonamental per ajudar a preveure, prevenir i mitigar les exposicions que condueixen efectes adversos a la salut humana. Com s'ha comentat anteriorment, es defineix l'exposició com el contacte entre un agent present en el medi (els contaminants) i un receptor (el cos humà), on el contacte té lloc en una superfície d'exposició determinada (aire, aliments, begudes, ...) durant un interval de temps determinat (temps d'exposició) [291]. Per tant, l'avaluació de l'exposició és el procés d'estimar o mesurar la magnitud, la freqüència i la durada de l'exposició a un agent i la mida i característiques de la població exposada. Per la majoria de contaminants, tant la magnitud com la ruta de l'exposició són característiques crucials per a determinar els efectes adversos per als éssers humans. Tanmateix, la freqüència, la durada i el temps de l'exposició/dosi (per exemple, l'etapa vital de la persona, exposició aguda *versus* crònica, etc.) també són paràmetres importants.

D'entre les diferents possibles rutes d'exposició dels contaminants als éssers humans, les principals són mitjançant la inhalació de gasos/vapors i/o de la matèria particulada

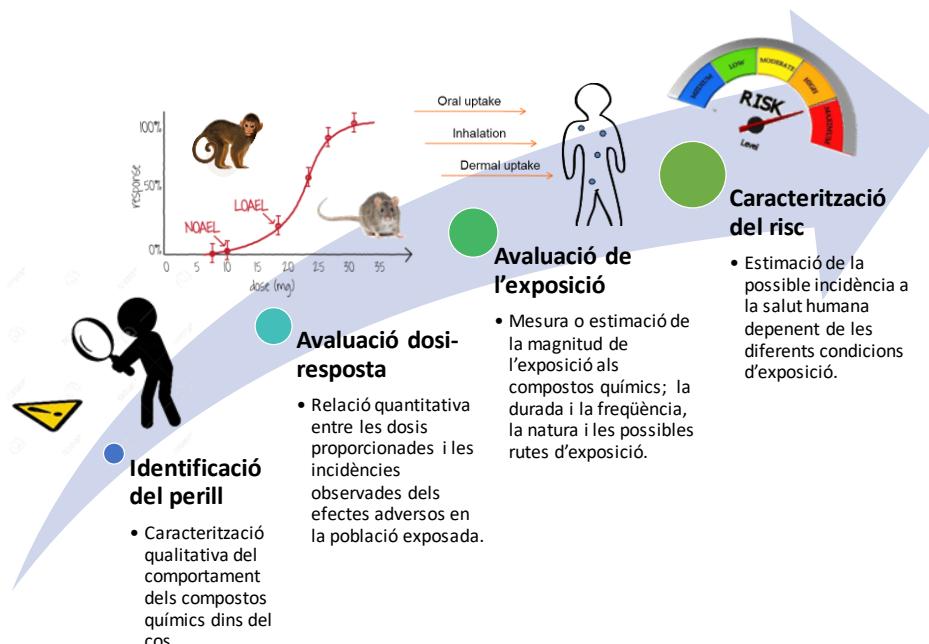
present en l'aire, la ingestió via oral o el contacte dèrmic. A la Figura 21 es detalla un esquema de les principals rutes d'exposició així com els diferents productes i/o materials que hi poden participar o estar relacionats.



**Figura 21.** Principals vies d'exposició humana als compostos químics. Adaptat de [290].

L'objectiu principal de l'avaluació de l'exposició és informar sobre l'avaluació del risc. Per tant, l'avaluació de l'exposició és un procediment que forma part d'un procés general d'avaluació del risc. En general, es pot considerar l'avaluació del risc com un procés sistemàtic per arribar a estimacions de tots els factors de risc significatius associats a tota una gamma d'escenaris d'exposició en relació amb algunes situacions de perill. Així doncs, és un procés científic que es pot utilitzar per identificar i caracteritzar els problemes de la salut humana relacionats amb l'exposició als contaminants [290,291]. Tot i que existeixen formes específiques d'avaluació del risc que difereixen considerablement pels seus nivells de detall, la majoria de les avaliacions de risc comparteixen la mateixa lògica general. Aquesta consisteix en quatre elements bàsics: (1) la identificació del perill, (2) l'avaluació dosi-resposta, (3) l'avaluació de l'exposició i (4) la caracterització del risc. El primer element (1) identifica els efectes adversos (per exemple, efectes sistemàtics, càncer, etc.) que es poden produir a partir de l'exposició a un agent químic o nociu. El següent element (2) estima la toxicitat avaluant quantitativament la relació entre la dosi i la incidència observada dels efectes adversos (resposta), generalment les dades s'obtenen d'estudis i/o proves en animals. El tercer element (3) és una eina clau en el procés d'avaluació del

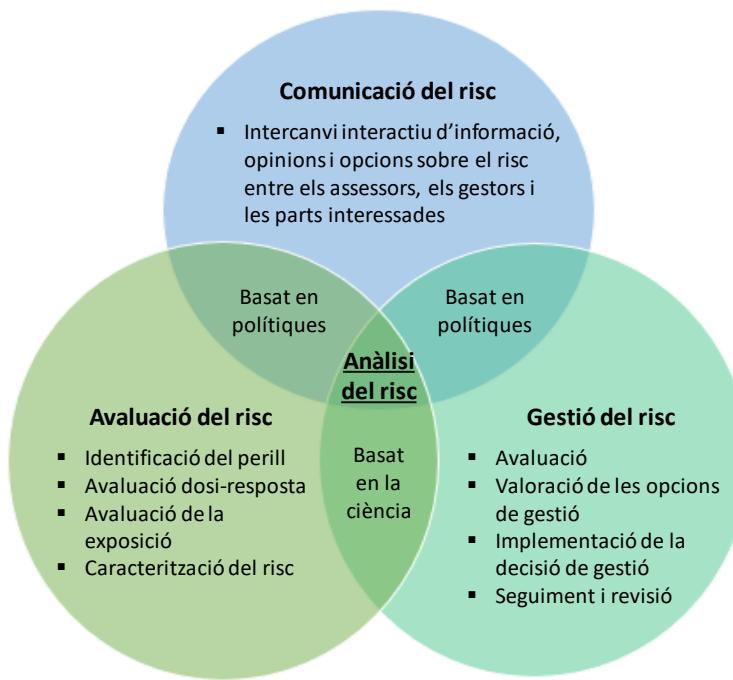
risc, ja que estima l'exposició a l'agent/s i descriu el receptor humà. I finalment l'element (4), que consisteix a estimar i/o predir els possibles efectes adversos derivats de l'exposició humana. La Figura 22 mostra elements que formen part del procés científic per a l'avaluació del risc.



**Figura 22.** El procés científic per a l'avaluació del risc. Adaptat de [290].

Finalment, els resultats obtinguts en l'avaluació del risc constitueixen la base científica per a la presa de decisions en el procés de gestió de riscos, el qual estableix polítiques per afrontar els perills identificats durant l'avaluació del risc i així, seleccionar després l'acció reguladora més adequada sobre la situació de perill. Això s'aconsegueix mitjançant la integració dels resultats obtinguts en l'avaluació del risc amb les dades científiques així com amb les preocupacions socials, econòmiques i polítiques. Els programes de gestió de riscos estan directament adreçats a eliminar, reduir o prevenir qualsevol situació de perill, incrementant així el nivell de protecció de la salut pública i la seguretat. Així doncs, l'avaluació del risc proporciona informació sobre els riscos, i la gestió del risc desenvolupa i implementa accions basades en aquesta informació. Això significa que, en principi, l'avaluació del risc es duu a terme de manera objectiva, mentre que la gestió del risc sol comportar preferències i postures i, per tant, s'ha de considerar una activitat subjectiva. Com és de suposar, la decisió de controlar un contaminant comportarà costos a les parts implicades, per tant, les compensacions cost-benefici i l'impacte social de les polítiques

són components clau per gestionar el risc. A causa de la subjectivitat en el procés de gestió de riscos sorgeix la comunicació de riscos, el qual és un procés d'intercanvi d'informació i opinions entre les parts interessades en relació amb el risc. Per tant, la comunicació de riscos millora l'acord entre la magnitud d'un risc i la resposta política i el comportament de la població a aquest risc [290–292]. La Figura 23 presenta els tres components que formen part de tot el procés d'anàlisi del risc i les relacions que hi ha entre ells.



**Figura 23.** Esquema dels tres components de l'anàlisi del risc i la relació entre ells. Adaptat de [290]

Així doncs, després d'aquest context i com ja s'ha comentat anteriorment, la present Tesi Doctoral se centra en l'avaluació de l'exposició i la caracterització del risc a través de la ingestió humana no dietètica de diferents contaminants orgànics presents en la matèria particulada de l'aire exterior mitjançant la inhalació de la població en general. La contaminació atmosfèrica és una de les principals fonts de l'exposició humana als compostos orgànics tòxics presents a l'aire [290]. Com ja s'ha comentat anteriorment en altres seccions, tant fonts d'emissió d'origen natural com d'origen industrial i els diversos productes i materials utilitzats en el dia a dia poden alliberar substàncies químiques potencialment perilloses a l'ambient. Un cop alliberats, aquests contaminants atmosfèrics poden, generalment, ser transportats a llargues distàncies, i això podria donar lloc a la

detecció de contaminants molt lluny d'on van ser produïts o utilitzats. Així doncs, aquests contaminants poden afectar a diferents grups de població dispersos geogràficament, i per tant, la contaminació de l'aire presenta un dels majors riscos per a la salut humana a escala mundial.

El procés per a l'avaluació de l'exposició humana combina els valors de concentració trobats a l'aire amb la taxa de respiració dels humans exposats. Per tal de determinar la concentració d'una substància present a l'aire, l'opció més usual és el mostreig dirigit mitjançant mètodes analítics. S'ha d'assegurar que la precisió, l'exactitud, la selectivitat i la sensibilitat d'aquests mètodes són els adequats per la finalitat. També s'ha de tenir en compte que a l'hora de fer servir les dades obtingudes per l'avaluació de l'exposició, les mostres analitzades han de ser representatives, ja que sinó conduiran a resultats de l'exposició no representatius, erronis o inadequats. A més a més, pot ser que hi hagi mostres amb concentracions no detectables (ND) i/o no quantificables (NQ) i cal suposar que podrien contenir el compost per sota del seu LOD o LOQ. Tot i que les directrius internacionals existents no tenen una base comuna de com gestionar aquests valors en aquestes situacions, existeixen diferents enfocaments científics de com reportar-los [293–295]. Una d'aquestes opcions és la descrita per la USEPA [293], la qual és assumir la meitat del valor de LOD o LOQ a l'hora de fer els càlculs de l'avaluació de l'exposició i és la que s'ha adoptat en la present Tesi Doctoral.

Així doncs, en general, l'exposició humana mitjançant la inhalació pot ser estimada a partir de la durada de l'exposició, l'índex d'inhalació de l'individu exposat, la concentració dels compostos presents en l'aire inhalat i de la quantitat de compost retingut en el cos. Aquesta relació s'exemplifica de manera general i senzilla de la següent manera [291]:

$$\text{ADD}_{\text{inh}_t} \text{ o } E_{\text{inh}_t} = \frac{C_t \times \text{TR}}{\text{BW}} \quad (\text{Eq. 1})$$

on  $\text{ADD}_{\text{inh}_t}$ , també anomenada  $E_{\text{inh}_t}$ , és l'exposició via inhalació al compost  $t$  de la població (ADD, de l'anglès *averaged daily dose*) en  $\text{ng kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ,  $C_t$  és la concentració del compost  $t$  trobada a l'aire ( $\text{ng m}^{-3}$ ), TR és la taxa de respiració de l'individu exposat ( $\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}$ ). La TR es normalitza dividint l'exposició entre el pes corporal mitjà (BW), el qual varia entre els diferents grups de subpoblació [296].

Si s'aprofundeix més en el terme de la taxa de respiració, aquest engloba els altres termes esmentats anteriorment que fan referència a la durada de l'exposició, a l'índex d'inhalació dels humans i al percentatge de compost absorbit pel cos humà. Aquests

termes varien segons l'edat i el gènere de la persona exposada i del seu patró d'activitat. Per tant, la següent equació (Eq. 2) mostra els diferents termes a tenir en compte a l'hora d'estimar l'exposició via inhalació:

$$\text{ADD}_{\text{inh}_t} = \frac{C_t \times IR \times RR \times ABS \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (\text{Eq. 2})$$

on IR és l'índex d'inhalació, és a dir, el volum d'aire inhalat per unitat de temps (taxa d'inhalació) ( $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ), RR és la taxa de retenció de l'aire inhalat (%), ABS és el percentatge de compost absorbit al flux sanguini (%), ET és el temps d'exposició (en  $\text{h dia}^{-1}$ ), EF és la freqüència d'exposició (en dies any $^{-1}$ ) i ED és la durada de l'exposició (en anys). AT és el període el qual es promitja l'exposició (en dies). Depenent de si el compost presenta efectes cancerígens o no, el terme AT serà igual a l'ED per 365 dies any $^{-1}$  (efectes no cancerígens) o bé, 70 (vida mitjana, LT) per 365 dies any $^{-1}$  (efectes cancerígens).

Les dades referents a aquests termes descrits es basen en dades recollides d'estudis, en bases de dades i/o en guies oficials [296]. A més a més, la informació recopilada inclou factors que poden influir en aquestes taxes, com per exemple les característiques demogràfiques (edat, sexe, ...), el pes corporal o els patrons d'activitat de les persones exposades.

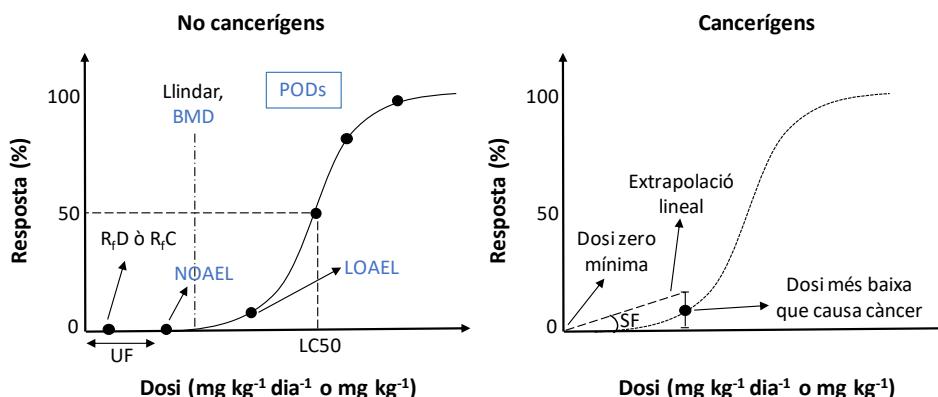
En l'avaluació de l'exposició humana es poden simular diferents tipus d'escenaris vinculats al grau d'exposició (baixa, mitja o alta) dependent de les dades que s'utilitzen en la seva estimació. Per exemple, algunes organitzacions i autors assumeixen els valors de concentració dels LODs com a 0 i els dels LOQs com les concentracions obtingudes pels LODs per tal de simular l'escenari de baixa exposició. Per simular l'escenari d'exposició alta assumeixen les concentracions respectives dels LODs i LOQs i en el cas de l'escenari d'exposició mitjà assumeixen la meitat de les concentracions dels LODs i LOQs [294,297]. En canvi, hi ha altres autors [147,298,299] que simulen aquests diferents escenaris d'exposició fent servir diferents valors dels paràmetres que intervenen en l'equació de l'estimació del risc, com per exemple, l'índex d'inhalació, el temps d'exposició, la concentració, etc. [300]. Així doncs, s'apliquen diverses fórmules estadístiques (mediana, mitjana aritmètica o geomètrica, percentils, màxim, etc.) en el conjunt de les dades de concentració trobades per tal de simular aquests escenaris en l'avaluació de l'exposició.

L'exposició humana (via inhalació) resultant es pot comparar amb bases de dades de valors de salut de referència per a les substàncies químiques de preocupació, sent part de la caracterització del risc [301]. Per tant, la fiabilitat en la caracterització del risc depèn

en gran part de l'adequada avaluació de l'exposició. Com ja s'ha comentat anteriorment, la caracterització del risc és el procés d'estimació de la possible incidència d'un contaminant sota un conjunt de condicions d'exposició. Així doncs, aquesta caracterització engloba les dades obtingudes dels tres primers elements del procés d'avaluació del risc i pot ser expressada com una funció de la dosi o ingestió i la potència o perillositat del contaminant, tal com es pot veure en la següent equació:

$$\text{Risc} = [\text{Dosi del contaminant}] \times [\text{Potència del contaminant}] \quad (\text{Eq. 3})$$

Per poder caracteritzar adequadament el risc dels contaminants als quals estem exposats, s'ha de distingir entre si estan classificats com a cancerígens o no. Els compostos químics que presenten efectes no cancerígens tenen líndars de dosi per sota dels quals no es produeix l'efecte. Per tant, la manifestació de l'efecte sistemàtic requerirà la superació del nivell líndar de dosi durant un període d'exposició contínua. En conseqüència, presenten un interval d'exposició des de 0 a un valor finit (el nivell líndar) en el qual l'organisme exposat no presentarà cap probabilitat d'efectes adversos. En canvi, els compostos cancerígens en general no presenten un líndar i generalment s'utilitzen models matemàtics per tal de proporcionar estimacions del risc a dosis baixes o molt baixes. Típicament, la relació entre el grau d'exposició a una substància química i la magnitud dels efectes que induceix es descriu mitjançant una corba anomenada dosi-resposta. Les dades per representar la corba s'obtenen a partir d'estudis en animals, o en alguns casos fins i tot, d'estudis d'exposició en poblacions humans. A la figura 24 es poden observar dues corbes de dosi-resposta tractades dependentment de si la substància presenta efectes cancerígens o no.



**Figura 24.** Corbes de dosi-resposta per a compostos cancerígens i no cancerígens.

Tal com es pot observar en la Figura 24, la part més important de la corba de dosi-resposta per a una substància química que presenta un llindar de dosi és la primera dosi en la qual es comencen a observar els primers efectes significatius (llindar). En toxicologia, el punt de partida (POD, de l'anglès *point of departure*) es defineix com el punt d'una corba toxicològica dosi-resposta establerta a partir de dades experimentals o dades d'observació que generalment corresponen a un nivell d'efecte estimat baix o bé a cap nivell d'efecte. En aquest sentit doncs, la dosi més alta en la qual no s'observa experimentalment cap efecte advers és el "nivell d'efecte advers no observat" (NOAEL, de l'anglès *non observed adverse effect level*) i la dosi més baixa a la qual s'observa experimentalment que produeix un efecte advers és el "nivell d'efecte advers més baix observat" (LOAEL, de l'anglès *lowest observed adverse effect level*) en  $\text{ng kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ , respectivament. En canvi, un altre tipus de POD és la dosi de referència (BMD, de l'anglès *benchmark dose*) la qual és una aproximació matemàtica i estadística de la dosi o concentració que produeix un canvi predeterminat en la taxa de resposta d'un efecte advers. Aquesta aproximació reflexa més la forma de la corba, ja que no està influenciada i depèn menys de la selecció de la dosi i la mida de la mostra. La dosi LC50 o LD50 és la concentració o dosi letal en la qual el 50% de la població que hi està exposada acaba morint. En el cas dels compostos cancerígens, la corba de dosi-resposta es comporta i és tractada diferent, on no existeix una dosi que sigui lliure de risc. Molts dels models matemàtics utilitzats per predir el risc en dosis baixes utilitzen una extrapolació lineal que parteix de la dosi zero fins al nivell de confiança superior de la dosi més baixa on s'observen experimentalment efectes cancerígens [302,303]. D'aquesta extrapolació lineal s'obté el "factor de pendent del càncer" ((C)SF, de l'anglès *(cancer) slope factor*) en  $(\text{ng kg}^{-1} \text{ dia}^{-1})^{-1}$ , el qual és una estimació de l'excés de càncer resultant per unitat de dosi i representa el factor de potència del càncer, és a dir, la probabilitat de contraure càncer com a resultat d'una exposició a una dosi determinada de per vida. Generalment s'utilitza per desenvolupar decisions sobre el risc en els problemes d'exposició.

La caracterització del risc en compostos no cancerígens s'avalua utilitzant el concepte "ingesta diària acceptable" (ADI, de l'anglès *acceptable daily intake*), el nivell derivat sense efectes (DNEL, de l'anglès *derived no-effect level*) o bé fent servir l'anomenada dosi o concentració de referència ( $R_fD$  o  $R_fC$ , respectivament). Aquests termes es defineixen com la quantitat de contaminant (en  $\text{ng kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ) a la qual pot estar exposat diàriament un individu durant un període perllongat de temps sense patir cap efecte de salut crònic. Per tal d'estimar aquests valors, la pràctica habitual és aplicar factors d'incertesa (UFs, de l'anglès *uncertainty factors*) als valors de POD els quals marquen l'inici de l'extrapolació [304]. Aquests UFs s'utilitzen per fer front a les diferències entre les dades experimentals i la situació humana, és a dir, per explicar les incerteses associades a l'extrapolació com

ara les diferències entre espècies i intraespècies, la durada de l'exposició, etc. [290,304]. Així doncs, l'ADI o la R<sub>f</sub>D es calculen, habitualment, dividint qualsevol dels valors de POD, és a dir el NOAEL, el LOAEL o el BMD entre un o més factors d'incertesa (Eq. 4).

$$\text{ADI}_t, \text{DNEL}_t \text{ o } R_f D_t = \frac{\text{POD} (\text{NOAEL}_t, \text{LOAEL}_t \text{ o } \text{BMD}_t)}{\text{UF}_1 \times \text{UF}_2 \times \dots} \quad (\text{Eq. 4})$$

Malgrat això, fer servir el NOAEL o LOAEL en la determinació de l'ADI, el DNEL<sub>t</sub> o la R<sub>f</sub>D pot presentar alguns inconvenients, ja que al ser derivat d'experiments animals està limitat a una de les dosis de l'estudi i depèn del disseny d'aquest. Com a alternativa a aquests paràmetres, són cada cop més utilitzades altres metodologies, com per exemple l'enfocament BMD ja esmentat. Com ja s'ha esmentat anteriorment, un dels objectius més importants de la BMD és definir un punt de partida per al càlcul d'un valor de referència (R<sub>f</sub>D) (Eq. 4), o d'un factor de pendent, més independent del disseny de l'estudi i que té en compte la forma de la corba (Figura 21). L'ús dels mètodes BMD requereix l'adaptació de models matemàtics a les dades obtingudes en les corbes dosi-resposta i els resultats obtinguts es fan servir per seleccionar una BMD la qual és associada a una resposta de referència predeterminada. Aquesta BMD s'ha definit com a un límit de confiança inferior en la dosi efectiva associada a un nivell d'efecte definit. És a dir, és la dosi que dóna la taxa de resposta desitjada en funció de la corba que representa el límit de confiança. A diferència del NOAEL, la BMD utilitzà totes les dades del bioassaig i no es restringeix només a les dosis administrades durant l'experiment [305].

Entre les diferents aproximacions explicades anteriorment, els càlculs realitzats en la present Tesi Doctoral per tal d'avaluar i caracteritzar el risc s'han dut a terme fent servir dades obtingudes a la bibliografia basades en l'enfocament científic del NOAEL/LOAEL, ja que aquests termes han estat i són àmpliament utilitzats al llarg dels anys i per tant, la disponibilitat de les dades és major.

Així doncs, sabent aquesta dosi de referència dels compostos es poden estimar els efectes potencials no cancerígens derivats d'un problema d'exposició a aquests contaminants químics, els quals s'expressen normalment mitjançant l'anomenat "quotient de risc" (HQ, de l'anglès *hazard quotient*). Aquest quotient es defineix com a la relació entre el nivell d'exposició estimat i la dosi de referència específica de la ruta d'exposició, representat de la següent manera:

$$HQ_t = \frac{\text{ADD}_t}{\text{ADI}_t, \text{DNEL}_t \text{ o } R_f D_t} \quad (\text{Eq. 5})$$

Com que el HQ<sub>t</sub> està expressat en tant per u, si s'obtenen valors propers a 1 significarà que el compost estudiat presentarà un risc més elevat, en canvi si aquests valors són molt més inferiors que 1 indica que el risc és mínim.

En el cas dels compostos cancerígens, el risc es defineix com la probabilitat que un individu desenvolupi càncer durant tota la vida com a resultat de l'exposició a aquest tipus de compostos. El risc de desenvolupar càncer pot ser estimat combinant la informació sobre la potència cancerígena d'un compost amb l'exposició a la substància. Més específicament, els riscos cancerígens (CR, de l'anglès *carcinogenic risk*) s'estimen multiplicant el SF específic de la ruta d'exposició per la ingestió estimada, tal com es pot veure en la següent equació:

$$\text{CR}_t = \text{ADD}_t \times \text{SF}_t \quad (\text{Eq. 6})$$

Com a norma general, si els valors estimats de CR es troben entre  $10^{-4}$  i  $10^{-7}$  es consideren uns valors raonables i adequats per a la protecció de la salut humana, sent  $10^{-6}$  el valor utilitzat com a nivell de referència [292]. Tot i això, les poblacions poden estar exposades a aquests mateixos contaminants però a partir de fonts desconegudes, o bé, que no s'hagin tingut en compte en un estudi específic. Per tant, és preferible que el CR estimat estigui molt per sota del nivell de referència ( $10^{-6}$ ) per tal de tenir un marge de protecció raonable. De fet, si un CR calculat supera aquest valor de referència es necessiten mesures i/o accions correctores per part del procés de gestió del risc [290,300]. Tanmateix, una limitació d'aquestes estimacions del risc és que no s'avaluen els efectes sinèrgics entre els diferents compostos estudiat.

Finalment, a la Taula 2 es presenta un resum de diferents estudis publicats durant els últims anys en els quals s'avalua l'exposició i el risc pels humans a través de la inhalació de diferents contaminants presents a l'aire tant interior com exterior. Com es pot observar, la majoria dels estudis publicats fan referència a l'estimació de les dosis d'exposició en la matèria particulada de l'aire, sent la PM<sub>10</sub> i la PM<sub>2.5</sub> les matrius més emprades en aquest tipus d'estudis. Per tant, és d'esperar que els SVOCs siguin també el tipus de compostos més estudiats, sent els organofosfats, els fthalats i els PBDEs de les famílies més destacades a diferents estudis. Tot i això, cal destacar que també existeixen estudis sobre l'exposició a altres contaminants com els VOCs o els metalls pesants. A més a més, es pot veure que la Xina és un dels països on actualment es realitzen més estudis d'aquest tipus, segurament degut a la problemàtica intrínseca que té el propi país amb la contaminació atmosfèrica per l'elevada presència de la indústria i el transport. Pel que fa als valors calculats d'exposició, aquests són diversos i difereixen bastant entre ells ja sigui

pel tipus de compostos, matriu i/o procedència, així com també difereixen els valors estimats per les diferents edats i gèneres de la població, sent generalment els valors calculats per nens més elevats que en adults mentre que la diferència entre homes i dones no és gaire elevada. Com es pot veure a la taula, la caracterització del risc en aquests estudis, ja sigui en compostos carcinògens o no carcinògens, és més escassa tot i ser un pas subseqüent de l'estimació de l'exposició escàs ja que es disposa de menys informació per al seu càlcul. També es pot observar que l'estimació de diferents escenaris d'exposició variant els diferents paràmetres que hi afecten, és una pràctica bastant habitual per tal de simular possibles casos d'exposició entre tota la població i poder tenir una idea més global del que pot suposar.

Així doncs, concloent, cada cop hi ha més interès per al càlcul de l'exposició i el risc, i per tant, la química analítica juga un paper decisiu en la necessitat de desenvolupar mètodes de determinació fiables per a una correcta evaluació d'aquests paràmetres. A més, la planificació del mostreig també és una etapa decisiva perquè la mostra sigui representativa així com els càlculs que se'n deriven. Tanmateix, com ja s'ha comentat anteriorment, pel que fa a la caracterització del risc és, a vegades, menys comuna la seva estimació, ja que la informació disponible a la bibliografia científica és més limitada, sobretot pel que fa als contaminants orgànics d'interès emergent. Per tant, a la taula es mostra una visió general de la importància que ha anat adquirint aquest camp de la ciència al llarg dels últims anys.

**Taula 2.** Resum de diferents estudis publicats els últims anys sobre l'exposició i el risc de diferents contaminants mitjançant la inhalació de la matèria particulada de l'aire.

Localització	Matriu	Contaminants	Exposició	Risc	Observacions	Ref.
Beijing, Xina	PM <sub>2,5</sub> exterior	Σ <sub>9</sub> OPEs: 1.40 ng m <sup>-3</sup>	Escenari d'exposició mitjà: Nens petits: 10.9 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Nens: 8.17 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Adults joves: 3.71 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Adults: 4.81 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>	n.a.	▪ Tres escenaris d'exposició: baix (percentil 5 de les concentracions), mitjà (mediana) i alt (percentil 95).	[298]
Chengdu, Xina	PM <sub>10</sub> exterior	Σ <sub>12</sub> OPEs: 5.14 ng m <sup>-3</sup> Σ <sub>18</sub> BFRS: 0.048 ng m <sup>-3</sup>	Escenari d'exposició mitjà: Nens petits: 5.24 (OPEs) i 0.0651 (BFRs) ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Adults: 2.13 (OPEs) i 0.0265 (BFRs) ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>	n.a.	▪ Dos escenaris d'exposició: mitjà (valors mitjans dels paràmetres) i alt (percentil 95).	[147]
Beijing, Xina	PM <sub>2,5</sub> interior i exterior	Σ <sub>6</sub> PAEs: 125 ng m <sup>-3</sup> (ext.) i 1246 ng m <sup>-3</sup> (int.)	Lactants: 5.0 µg kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Estudiants: 0.8 µg kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Oficinistes: 0.9 µg kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>	n.a.	▪ Els ambients interiors inclouen mostres de: dormitori, oficina i llar residencial.	[125]
Washington, EEUU	PM < 4.0 µm i PM > 4.0 µm exterior	Σ <sub>3</sub> ClOPFRS: 426 ng m <sup>-3</sup>	Escenari d'exposició mitjà: Nens: 3019.9 ng dia <sup>-1</sup> Adults: 4828 ng dia <sup>-1</sup>	n.a.	▪ Dos escenaris d'exposició: mitjà (valors mitjans de les concentracions trobades) i alt (màxima concentració).	[299]
Diverses localitzacions d'Espanya	PM <sub>2,5</sub> interior i exterior	Σ <sub>8</sub> PBDEs: 5.6 (ext.) i 6.9 (int.) ng m <sup>-3</sup> DP: 0.68 (ext.) i 12.3 (int.) ng m <sup>-3</sup> DBDPE: 3.7 (ext.) i 13.7 (int.) ng m <sup>-3</sup>	Adults: Σ <sub>8</sub> PBDEs: 5.7·10 <sup>-5</sup> – 4.7·10 <sup>-4</sup> ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> DP: 2·10 <sup>-4</sup> – 8·10 <sup>-4</sup> ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> DBDPE: n.d. – 9·10 <sup>-4</sup> ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>	n.a.	▪ DP: dechlorane plus. ▪ DBDPE: decabromodifenil età.	[306]

Taula 2. (Continuació).

Localització	Matriu	Contaminants	Exposició	Risc	Observacions	Ref.
Albany, EEUU	TSP interior	$\Sigma_4\text{BTHs}$ : 4.36 – 2229 ng m <sup>-3</sup>	Nadons: 18.3 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Nens petits: 17.4 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Nens: 11.8 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Adolescents: 6.92 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Adults: 5.13 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>	n.a.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mostres de cases, oficines, laboratoris, automòbils, perquerries, garatges d'automòbils i llocs públics.</li> <li>Tres escenaris d'exposició: baix (mediana de les concentracions), mitjà (mitjana geomètrica) i alt (percentil 95).</li> </ul>	[75]
Albany, EEUU	TSP interior	$\Sigma_7\text{BTRs}$ : <MQL – 492 ng m <sup>-3</sup>	Nadons: 3.23 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Nens petits: 3.06 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Nens: 2.09 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Adolescents: 1.22 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Adults: 0.91 ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>	n.a.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mostres de cases, oficines, laboratoris, automòbils, perquerries, garatges d'automòbils i llocs públics.</li> <li>Exposició basada en la mitjana geomètrica de les concentracions.</li> </ul>	[72]
Hong Kong, Xina	PM <sub>2.5</sub> interior	$\Sigma_5\text{OPEs}$ : 11.8 – 16.4 ng m <sup>-3</sup> BPA: 0.64 – 1 ng m <sup>-3</sup>	Nens: 0.009 (BPA) i 0.8 (OPEs) µg kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>	HQ: 6.16·10 <sup>-8</sup> (BPA) i 1.2·10 <sup>-5</sup> (OPEs)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mostres de 9 guarderies i 2 escoles primàries.</li> <li>BPA: bisfenol A.</li> </ul>	[307]
Hong Kong, Xina	PM <sub>2.5</sub> interior i exterior	$\Sigma_{13}\text{PBDEs}$ : 0.1 – 0.64 ng m <sup>-3</sup> DP: 0.05 – 0.1 ng m <sup>-3</sup> $\Sigma_{16}\text{Carbonils}$ : 19 – 93 µg m <sup>-3</sup>	Nens: 78.3 – 92.3% de la ingestia total de PBDEs i DP.	HQ (PBDEs i DP): <0.08 HQ (carbonils): 0.5	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mostres de PM de 5 guarderies.</li> <li>Càlculs fets amb el percentil 50 de les concentracions.</li> </ul>	[308]

Taula 2. (Continuació).

Localització	Matriu	Contaminants	Exposició	Risc	Observacions	Ref.
Shanghai, Xina	PM <sub>2,5</sub> i PM <sub>10</sub> exterior	$\sum_9$ PAEs: 10.1 – 445 ng m <sup>-3</sup> (PM <sub>10</sub> ) i 13.3 – 186 ng m <sup>-3</sup> (PM <sub>2,5</sub> )	Nens: 3.41·10 <sup>-4</sup> – 8.39·10 <sup>-5</sup> mg kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Adolescents: 4.23·10 <sup>-6</sup> – 1.68·10 <sup>-5</sup> mg kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> Adults: 4.66·10 <sup>-5</sup> – 8.54·10 <sup>-5</sup> mg kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>	CR (DEHP): 1.04·10 <sup>-6</sup> – 8.23·10 <sup>-9</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Exposició avaluada només pel DEHP.</li> <li>Valor de CR tenint en compte tots els grups.</li> <li>Exposició risc més elevats per les dones.</li> </ul>	[126]
Mont Tai, Xina	PM <sub>2,5</sub> exterior	$\sum_{17}$ PAHs: 0.296 – 5.349 ng m <sup>-3</sup>	n.a.	CR: 2.44·10 <sup>-9</sup> (nens), 3.84·10 <sup>-8</sup> i 4.87·10 <sup>-8</sup> (adults)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Els valors presents de risc són basats en mitjanes.</li> </ul>	[309]
Izmir, Turquia	PM <sub>1</sub> i PM <sub>10</sub> interior	$\sum_8$ PBDEs i $\sum_{13}$ NBFRS	PM <sub>1</sub> : 565 (BDE-209), 8480 (BEH-TEBP) i 2400 (BTBPE) PM <sub>10</sub> : 1124 (BDE-209), 16702 (BEH-TEBP) i 4873 (BTBPE) pg kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>	n.a.	<ul style="list-style-type: none"> <li>BEH-TEBP: bis(2-ethylhexyl)tetra bromophthalate).</li> <li>BTBPE: 1,2-bis-(2,4,6-tribromophenoxy)ethane.</li> <li>Dades d'exposició en adults.</li> </ul>	[310]
Curitiba, Brasil	PM <sub>10</sub> exterior	$\sum_{14}$ PAHs: 3.00 – 7.03 ng m <sup>-3</sup>	n.a.	CRs en el cas baix: 12-14 anys: (1.31 – 3.43)·10 <sup>-9</sup> (M) i (1.02 – 2.69)·10 <sup>-9</sup> (F) 15-18 anys: (2.41 – 6.33)·10 <sup>-9</sup> (M) i (1.91 – 5.03)·10 <sup>-9</sup> (F) 19-65 anys: 6.94·10 <sup>-9</sup> – 1.82·10 <sup>-8</sup> (M) i 8.70·10 <sup>-9</sup> – 2.29·10 <sup>-8</sup> (F)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dos escenaris de risc, el baix basat en l'exposició durant 2 h i l'alt durant 8 h.</li> </ul>	[311]

Taula 2. (Continuació).

Localització	Matriu	Contaminants	Exposició	Risc	Observacions	Ref.
Shenzhen, Xina	PM <sub>10</sub> i PM <sub>2,5</sub> exterior	$\sum_{16}^{} \text{H-PAHs}$ : 0.1 – 1.5 ng m <sup>-3</sup> (PM <sub>10</sub> ) i 0.09 – 0.4 ng m <sup>-3</sup> (PM <sub>2,5</sub> ) $\sum_{16}^{} \text{PAHs}$ : 3.2 – 81 ng m <sup>-3</sup> (PM <sub>10</sub> ) i 2.8 – 85 ng m <sup>-3</sup> (PM <sub>2,5</sub> )	Exposició a la PM <sub>10</sub> (en ng kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> ): ■ $\sum_{16}^{} \text{H-PAHs}$ : Nens: 16.2 (M) i 16.7 (F) ■ $\sum_{16}^{} \text{PAHs}$ : 12.1 (M) i 12.3 (F) ■ Adults: 13.3 (M) i 11.7 (F) ■ Gent gran: 8.60 (M) i 9.09 (F) $\sum_{16}^{} \text{PAHs}$ : Nens: 947 (M) i 974 (F) ■ Adolescents: 705 (M) i 714 (F) ■ Adults: 777 (M) i 680 (F) ■ Gent gran: 501 (M) i 530 (F)	CR PM <sub>10</sub> : ■ $\sum_{16}^{} \text{H-PAHs}$ : 3.80·10 <sup>-9</sup> (M adolescent) – 2.57·10 <sup>-8</sup> (M adult) ■ $\sum_{16}^{} \text{PAHs}$ : 2.22·10 <sup>-7</sup> (M adolescent) – 1.5·10 <sup>-6</sup> (M adult)	■ Exposició i risc estimats pels 4 subgrups de població i pels dos gèneres (F i M). ■ Valors presents de risc basats en mitjanes.	[312]
Gorakhpur, Índia	Fase gasosa exterior	Benzè: 15.91 µg m <sup>-3</sup> Toluè: 28.21 µg m <sup>-3</sup> Etilbenzè: 3.88 µg m <sup>-3</sup> Xilens: 2.84 µg m <sup>-3</sup>	Zona industrial (mg kg <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> ): ■ Benzè: 3.5·10 <sup>-3</sup> ■ Toluè: 3.9·10 <sup>-3</sup> ■ Etilbenzè: 4.1·10 <sup>-4</sup> ■ Xilens: 3.6·10 <sup>-4</sup>	Zona industrial: ■ HQ: Benzè (9.7·10 <sup>-1</sup> ), toluè (6.6·10 <sup>-3</sup> ), etilbenzè (3.4·10 <sup>-3</sup> ) i xilens (3.0·10 <sup>-2</sup> ) ■ CR: Benzè (1.9·10 <sup>-5</sup> ) i etilbenzè (3.2·10 <sup>-7</sup> )	■ Concentracions mitjanes de 4 punts de mostreig (residencial, industrial, carretera i agricultura).	[313]
Kuopio, Atenes i Lisboa	PM exterior	As: 0.21 (Kuopio) – 2.87 (Atenes) ng m <sup>-3</sup> Co: 0.09 (Kuopio) 3.53 (Atenes) ng m <sup>-3</sup> Cr: 0.34 (Kuopio) – 23.75 (Lisboa) ng m <sup>-3</sup> Mn: 4.19 (Kuopio) – 14.96 (Atenes) ng m <sup>-3</sup> Ni: 7.12 (Kuopio) – 7.47 (Atenes) ng m <sup>-3</sup> Pb: 1.56 (Kuopio) – 6.01 (Atenes) ng m <sup>-3</sup>	HQ (adults): ■ Atenes: 1.16 ■ Kuopio: 0.373 ■ Lisboa: 0.291 HQ (nens): ■ Atenes: 1.16 ■ Kuopio: 0.373 ■ Lisboa: 0.291	HQ acumulats de tots els compostos. ■ CR també estimats pels contaminants cancerígens.	[314]	

n.a.: no es troba la informació a l'article citat.

M: masculí

F: femení

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

#### **1.4. Referències**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

- [1] WHO, Air Quality Guidelines. Global Update 2005, (2005).
- [2] WHO, Exposure to ambient air pollution, (n.d.). [https://www.who.int/gho/phe/outdoor\\_air\\_pollution/exposure/en/](https://www.who.int/gho/phe/outdoor_air_pollution/exposure/en/) (accessed May 8, 2020).
- [3] EEA, Air quality in Europe — 2019 report, 2019.
- [4] GENCAT, Qualitat de l'aire al Camp de Tarragona. Departament de Territori i Sostenibilitat, (n.d.). [http://mediambient.gencat.cat/ca/05\\_ambits\\_dactuacio/atmosfera/qualitat\\_de\\_laire/qa-camp-tgn/index.html](http://mediambient.gencat.cat/ca/05_ambits_dactuacio/atmosfera/qualitat_de_laire/qa-camp-tgn/index.html) (accessed May 12, 2020).
- [5] A.D. Castellanos, B.F. Pérez, I.V. Boixareu, Injusticia ambiental en Tarragona. Un análisis de conflictos y resistencias en el territorio, Associació Catalana d'Enginyeria Sense Fronteres, 2018.
- [6] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, Chronic risk assessment of exposure to volatile organic compounds in the atmosphere near the largest Mediterranean industrial site, Environ. Int. 39 (2012) 200–209. doi:10.1016/j.envint.2011.11.002.
- [7] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, R.M. Marcé, F. Borrull, Risk assessment related to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particle phases near industrial sites, Environ. Health Perspect. 119 (2011) 1110–1116. doi:10.1289/ehp.1002855.
- [8] J.L. Domingo, M. Marquès, M. Nadal, M. Schuhmacher, Health risks for the population living near petrochemical industrial complexes. 1. Cancer risks: A review of the scientific literature, Environ. Res. 186 (2020) 109495. doi:10.1016/j.envres.2020.109495.
- [9] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, E. Gadea, Outdoor air 1,3-butadiene monitoring near a petrochemical industry (Tarragona region) and in several Catalan urban areas using active multi-sorbent bed tubes and analysis through TD-GC/MS, Sci. Total Environ. 618 (2018) 1440–1448. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.280.
- [10] WHO, Air pollution, (n.d.). [https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab\\_1](https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1) (accessed June 1, 2020).
- [11] V. Desauziers, Traceability of pollutant measurements for ambient air monitoring, TrAC - Trends Anal. Chem. 23 (2004) 252–260. doi:10.1016/S0165-9936(04)00310-3.
- [12] USEPA, Cancer risk from outdoor exposure to air toxics, (1990) 1–162.
- [13] D. Phoenix, A. Khodayari, D. Wuebbles, K. Stewart, Aviation impact on air quality present day and mid-century simulated in the Community Atmosphere Model (CAM), Atmos. Environ. 196 (2019) 125–132. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.10.005.

- [14] M.R. Ras, R.M. Marcé, F. Borrull, Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 4312–4319. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.04.001.
- [15] European Commission, Directive 2002/3/EC of the European Parliament and of the council of 12 February 2002 relating to ozone in ambient air, *Off. J. Eur. Union.* 67 (2002) 14–30.
- [16] P. Martín, B. Cabañas, I. Colmenar, M.S. Salgado, F. Villanueva, A. Tapia, Reactivity of E-butenedial with the major atmospheric oxidants, *Atmos. Environ.* 70 (2013) 351–360. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.01.041.
- [17] G.S. Jenkins, M.L. Robjhon, B. Demoz, W.R. Stockwell, S.A. Ndiaye, M.S. Drame, M. Gueye, J.W. Smith, Y. Luna-Cruz, J. Clark, J. Holt, C. Paulin, A. Brickhouse, A. Williams, A. Abdullah, A. Reyes, L. Mendes, A. Valentine, M. Camara, Multi-site tropospheric ozone measurements across the North Tropical Atlantic during the summer of 2010, *Atmos. Environ.* 70 (2013) 131–148. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.12.019.
- [18] A.M. Pierce, S.M. Loría-Salazar, H.A. Holmes, M.S. Gustin, Investigating horizontal and vertical pollution gradients in the atmosphere associated with an urban location in complex terrain, Reno, Nevada, USA, *Atmos. Environ.* 196 (2019) 103–117. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.09.063.
- [19] S. Sharma, B. Giri, K.S. Patel, Ambient volatile organic compounds in the atmosphere of industrial central India, *J. Atmos. Chem.* 73 (2016) 381–395. doi:10.1007/s10874-016-9329-5.
- [20] L. Wang, Y. Zhao, X. Yi, Z. Wang, Y. Yi, T. Huang, H. Gao, J. Ma, Spatial distribution of atmospheric PAHs and their genotoxicity in petrochemical industrialized Lanzhou valley, northwest China, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 12820–12834. doi:10.1007/s11356-017-8808-9.
- [21] S.J. Kim, H.O. Kwon, M.I. Lee, Y. Seo, S.D. Choi, Spatial and temporal variations of volatile organic compounds using passive air samplers in the multi-industrial city of Ulsan, Korea, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 5831–5841. doi:10.1007/s11356-018-4032-5.
- [22] L. Vallecillos, J. Sanmartin, R.M. Marcé, F. Borrull, Determination of 1,3-butadiene degradation products in air samples by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry, *Atmos. Environ.* 196 (2019) 95–102. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.10.010.
- [23] European Parliament and the Council of the European Union, Directive 2008/50/EC of on ambient air quality and cleaner air for Europe, (2008). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=en>.

- [24] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva (UE) 2015/1480 de la Comisión, de 28 de agosto de 2015, por la que se modifican varios anexos de las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE d en los que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, (2015) 4–11. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015L1480&from=ES>.
- [25] Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire., BOE. BOE-A-2017 (2017) 6918–6930. doi:BOE-A-2012-5403.
- [26] Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire., BOE. BOE-A-2011 (2011) 44.1-44.33. <https://www.boe.es/buscar/pdf/2011/BOE-A-2011-1645-consolidado.pdf>.
- [27] Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, BOE. BOE-A-2007 (2007) 10–15. <https://www.boe.es/buscar/pdf/2007/BOE-A-2007-19744-consolidado.pdf>.
- [28] European Parliament and the Council of the European Union, COMMISSION REGULATION (EU) No 277/2012 of 28 March 2012 amending Annexes I and II to Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council as regards maximum levels and action thresholds for dioxins and polychlorinated biphenyls, (2012) 1–7. doi:10.2903/j.efsa.2011.2355.
- [29] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva 2013/39/UE de 12 de agosto de 2013, por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, 2013 (2013) 22–23.
- [30] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva 2000/76/CE de 4 de diciembre de 2000 relativa a la incineración de residuos., (2000) 1–33.
- [31] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva 2001/81/CE de 23 de octubre de 2001 sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos, (2001) 1–9.
- [32] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva (UE) 2016/2284 de 14 de diciembre de 2016 relativa a la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos, por la que se modifica la Directiva 2, (2016) 1–30. <https://www.boe.es/doue/2016/344/L00001-00031.pdf>.
- [33] GENCAT, Vols saber què respires?. Departament de Territori i Sostenibilitat, (n.d.). [http://mediambient.gencat.cat/ca/05\\_ambits\\_dactuacio/atmosfera/qualitat\\_de\\_laire/vols-saber-que-respires/](http://mediambient.gencat.cat/ca/05_ambits_dactuacio/atmosfera/qualitat_de_laire/vols-saber-que-respires/) (accessed June 14, 2020).
- [34] USEPA, Technical Overview of Volatile Organic Compounds | Indoor Air Quality (IAQ) | US EPA, (n.d.). <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#EPA Regulatory Definition> (accessed June 18, 2020).

- [35] USEPA, Profile of Version 1 of the 2014 National Emissions Inventroy, (2017). [https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-04/documents/2014neiv1\\_profile\\_final\\_april182017.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-04/documents/2014neiv1_profile_final_april182017.pdf).
- [36] R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, Chem. Rev. 103 (2003) 4605–4638. doi:10.1021/cr0206420.
- [37] WHO, Air Quality Guidelines for Europe Second Edition, 2000.
- [38] IARC, Agents Classified by the IARC Monographs , Volumes 1 – 125, (2016) 1–36.
- [39] J.H. Kroll, J.H. Seinfeld, Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, Atmos. Environ. 42 (2008) 3593–3624. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.003.
- [40] USEPA, Initial List of Hazardous Air Pollutants with Modifications | Hazardous Air Pollutants | US EPA, (n.d.). <https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications> (accessed June 25, 2020).
- [41] USEPA, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd. Edition, USEPA Publ. EPA/625/R- (1999) 1–63. doi:EPA/625/R-96/010b.
- [42] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva 94/63/CE de 20 de diciembre de 1994 sobre el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) resultantes del almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio, (1994) 1–10.
- [43] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Decisión (UE) 2018/853 de 30 de mayo de 2018 por la que se modifican el Reglamento (UE) n.º 1257/2013 y las Directivas 94/63/CE y 2009/31/CE y las Directivas 86/278/CEE y 87/217/CEE, (2018) 155–161.
- [44] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva 1999/13/CE del Consejo de 11 de marzo de 1999, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades e instalaciones., (1999) 1–22.
- [45] Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades, BOE. (2003) 5030–5041.
- [46] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva 96/62/CE del 27 de septiembre de 1996 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, (1996) 55–63. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/ALL/?uri=CELEX:31996L0062>.
- [47] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva 2000/69/EC del 16 de noviembre de 2000 sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente., (2000).

- [48] Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomos, benceno, y monóxido de carbono, BOE. (2002) 22737–22754. doi:BOE-A-2012-5403.
- [49] Real Decreto 1796/2003, del 26 de Diciembre, relativo al Ozono en el aire ambiente, BOE. 11 (2003) 1071–1081. [http://noticias.juridicas.com/base\\_datos/Derogadas/r0-rd1796-2003.html](http://noticias.juridicas.com/base_datos/Derogadas/r0-rd1796-2003.html).
- [50] L. Vallecillos, A. Maceira, R.M.R.M. Marcé, F. Borrull, Evaluation of active sampling strategies for the determination of 1,3-butadiene in air, *Atmos. Environ.* 176 (2018) 21–29. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.12.012.
- [51] USEPA, EPA Hazard Summary: 1,3-Butadiene, (2009) 1–4.
- [52] European Commission. Institute for Health and Consumer Protection., 1,3-butadiene. Summary risk assessment report, (2002). <https://echa.europa.eu/documents/10162/cf3931bd-8b42-49e2-a0b9-4acc71a37375>.
- [53] Department for Environment Food and Rural Affairs, The Air Quality Strategy for England , Scotland , Wales and Northern Ireland: Volume 1, 1 (2007) 1–56. doi:CM 4548, SE 2000/3, NIA 7.
- [54] Ministry for the Environment and the Ministry of Health, New Zealand National Ambient Air Quality Guidelines. 2002 Update, 2002.
- [55] Ambient Air Quality Criteria. Proposal to Amend Ontario Regulation 419/ 05: Air Pollution-local Air Quality Made under the Environmental Protection Act to Include an Ontario Air Standard for 1,3-Butadiene., (2011). <https://www.ebr.gov.on.ca/ERS-WEB-External/displaynoticecontent.do?noticeId=MTA2MTI5&statusId=MTY5OTM3&language=en> (accessed June 28, 2020).
- [56] W.R. Ott, A.C. Steinemann, L.A. Wallac, Exposure analysis, Taylor & Francis, London, 2006.
- [57] N. Ramirez, R.M. Marce, F. Borrull, Determination of volatile organic compounds in industrial wastewater plant air emissions by multi-sorbent adsorption and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry., *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 91 (2011) 911–928. doi:10.1080/03067310903584073.
- [58] E. Gallego, J. Folch, P. Teixidor, F.J. Roca, J.F. Perales, Outdoor air monitoring: Performance evaluation of a gas sensor to assess episodic nuisance/odorous events using active multi-sorbent bed tube sampling coupled to TD-GC/MS analysis, *Sci. Total Environ.* 694 (2019) 133752. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.133752.
- [59] L. Vallecillos, J. Sanmartin, R.M. Marcé, F. Borrull, Determination of 1,3-butadiene degradation products in air samples by thermal desorption-gas chromatography-

- mass spectrometry, *Atmos. Environ.* 196 (2019) 95–102. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.10.010.
- [60] M.R. Ras, R.M. Marcé, F. Borrull, Volatile organic compounds in air at urban and industrial areas in the Tarragona region by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, *Environ. Monit. Assess.* 161 (2010) 389–402. doi:10.1007/s10661-009-0755-6.
- [61] H.H.A. Hamid, M.T. Latif, M.S.M. Nadzir, R. Uning, M.F. Khan, N. Kannan, Ambient BTEX levels over urban, suburban and rural areas in Malaysia, *Air Qual. Atmos. Heal.* 12 (2019) 341–351. doi:10.1007/s11869-019-00664-1.
- [62] U.K. Sharma, Y. Kajii, H. Akimoto, Characterization of NMHCs in downtown urban center Kathmandu and rural site Nagarkot in Nepal, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 3297–3307. doi:10.1016/S1352-2310(99)00485-9.
- [63] K.B. Benedict, A.J. Prenni, M.M.H. El-Sayed, A. Hecobian, Y. Zhou, K.A. Gebhart, B.C. Sive, B.A. Schichtel, J.L. Collett, Volatile organic compounds and ozone at four national parks in the southwestern United States, *Atmos. Environ.* 239 (2020) 117783. doi:10.1016/j.atmosenv.2020.117783.
- [64] H. Guo, T. Wang, I.J. Simpson, D.R. Blake, X.M. Yu, Y.H. Kwok, Y.S. Li, Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 4551–4560. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.05.004.
- [65] M.J. Kim, Y.K. Seo, J.H. Kim, S.O. Baek, Impact of industrial activities on atmospheric volatile organic compounds in Sihwa-Banwol, the largest industrial area in South Korea, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 28912–28930. doi:10.1007/s11356-020-09217-x.
- [66] M.A. Bari, W.B. Kindzierski, Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: Sources and screening health risk assessment, *Sci. Total Environ.* 631–632 (2018) 627–640. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.023.
- [67] Y. Liu, Q. Xie, X. Li, F. Tian, X. Qiao, J. Chen, W. Ding, Profile and source apportionment of volatile organic compounds from a complex industrial park, *Environ. Sci. Process. Impacts.* 21 (2019) 9–18. doi:10.1039/c8em00363g.
- [68] W.M. Meylan, P.H. Howard, Estimating octanol-air partition coefficients with octanol-water partition coefficients and Henry's law constants, *Chemosphere.* 61 (2005) 640–644. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.03.029.
- [69] The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, (2015). <http://chm.pops.int/> (accessed September 7, 2018).
- [70] OECD, The 2007 OECD List of High Production Volume Chemicals, (2007). <http://www.oecd.org/redirect/dataoecd/32/9/43947965.pdf> (accessed September 18, 2018).

- [71] USEPA, High Production Volume (HPV) Challenge, (2012). <http://www.epa.gov/hpv/index.htm> (accessed May 18, 2020).
- [72] J. Xue, Y. Wan, K. Kannan, Occurrence of benzotriazoles (BTRs) in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure, *Toxicol. Environ. Chem.* 99 (2016) 402–414. doi:10.1080/02772248.2016.1196208.
- [73] P. Herrero, F. Borrull, E. Pocurull, R.M. Marcé, An overview of analytical methods and occurrence of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in the environment, *Trends Anal. Chem.* 62 (2014) 46–55. doi:10.1016/j.trac.2014.06.017.
- [74] G.N. Raju, R.R. Nadendla, Newer synthetic approaches of novel benzothiazole derivatives, *Der Pharma Chem.* 8 (2016) 361–364.
- [75] Y. Wan, J. Xue, K. Kannan, Benzothiazoles in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure, *J. Hazard. Mater.* 311 (2016) 37–42. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.02.057.
- [76] A. Kloepfer, M. Jekel, T. Reemtsma, Occurrence, sources, and fate of benzothiazoles in municipal wastewater treatment plants, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3792–3798. doi:10.1021/es048141e.
- [77] G. Ginsberg, B. Toal, T. Kurland, Benzothiazole toxicity assessment in support of synthetic turf field human health risk assessment., *J. Toxicol. Environ. Health. A.* 74 (2011) 1175–1183. doi:10.1080/15287394.2011.586943.
- [78] A.G. Asimakopoulos, L. Wang, N.S. Thomaidis, K. Kannan, Benzotriazoles and benzothiazoles in human urine from several countries: A perspective on occurrence, biotransformation, and human exposure, *Environ. Int.* 59 (2013) 274–281. doi:10.1016/j.envint.2013.06.007.
- [79] F. Zeng, J.P. Sherry, N.C. Bols, Evaluating the toxic potential of benzothiazoles with the rainbow trout cell lines, RTgill-W1 and RTL-W1, *Chemosphere.* 155 (2016) 308–318. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.04.079.
- [80] Y. Ye, J. Weiwei, L. Na, M. Mei, R. Kaifeng, W. Zijian, Application of the SOS/umu test and high-content in vitro micronucleus test to determine genotoxicity and cytotoxicity of nine benzothiazoles, *J. Appl. Toxicol.* 34 (2014) 1400–1408. doi:10.1002/jat.2972.
- [81] A.G. Asimakopoulos, A. a Bletsou, Q. Wu, N.S. Thomaidis, K. Kannan, Determination of Benzotriazoles and Benzothiazoles in Human Urine by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry., *Anal. Chem.* 85 (2012) 441–448. doi:10.1021/ac303266m.
- [82] A. Speltini, F. Maraschi, M. Sturini, M. Contini, A. Profumo, Dispersive multi-walled carbon nanotubes extraction of benzenesulfonamides, benzotriazoles, and benzothiazoles from environmental waters followed by microwave desorption

and HPLC-HESI-MS/MS, *Anal. Bioanal. Chem.* 409 (2017) 6709–6718.  
doi:10.1007/s00216-017-0627-9.

- [83] A. Speltini, M. Sturini, F. Maraschi, A. Porta, A. Profumo, Fast low-pressurized microwave-assisted extraction of benzotriazole, benzothiazole and benzenesulfonamide compounds from soil samples, *Talanta*. 147 (2016) 322–327. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.074>.
- [84] M.J. Strong, R.M. Garruto, A. V Wolff, S.M. Chou, S.D. Fox, R. Yanagihara, N-butyl Benzenesulfonamide: A Neurotoxic Plasticizer Inducing a Spastic Myelopathy in Rabbits, *Acta Neuropathol.* 81 (1991) 235–41.
- [85] A. Naccarato, E. Gionfriddo, G. Sindona, A. Tagarelli, Simultaneous determination of benzothiazoles, benzotriazoles and benzenesulfonamides by solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in environmental aqueous matrices and human urine, *J. Chromatogr. A.* 1338 (2014) 164–173. doi:10.1016/j.chroma.2014.02.089.
- [86] A.G. Asimakopoulos, L. Wang, N.S. Thomaidis, K. Kannan, Benzotriazoles and benzothiazoles in human urine from several countries: A perspective on occurrence, biotransformation, and human exposure, *Environ. Int.* 59 (2013) 274–281. doi:10.1016/j.envint.2013.06.007.
- [87] L. Wang, A.G. Asimakopoulos, K. Kannan, Accumulation of 19 environmental phenolic and xenobiotic heterocyclic aromatic compounds in human adipose tissue, *Environ. Int.* 78 (2015) 45–50. doi:10.1016/j.envint.2015.02.015.
- [88] D. Salas, F. Borrull, R.M. Marcé, N. Fontanals, Study of the retention of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in mixed-mode solid-phase extraction in environmental samples, *J. Chromatogr. A.* 1444 (2016) 21–31. doi:10.1016/j.chroma.2016.03.053.
- [89] A.G. Asimakopoulos, A. Ajibola, K. Kannan, N.S. Thomaidis, Occurrence and removal efficiencies of benzotriazoles and benzothiazoles in a wastewater treatment plant in Greece, *Sci. Total Environ.* 452–453 (2013) 163–171. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.02.041.
- [90] A. Ajibola, P. Gago-Ferrero, V.L. Borova, M.E. Dasenaki, A.A. Bletsou, N.S. Thomaidis, Benzenesulfonamides in wastewater: Method development, occurrence and removal efficiencies, *Chemosphere.* 119 (2015) S21–S27. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.04.003.
- [91] Y.S. Liu, G.G. Ying, A. Shareef, R.S. Kookana, Simultaneous determination of benzotriazoles and ultraviolet filters in ground water, effluent and biosolid samples using gas chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1218 (2011) 5328–5335. doi:10.1016/j.chroma.2011.05.100.
- [92] M. Hidalgo-Serrano, F. Borrull, R.M. Marcé, E. Pocurull, Presence of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in surface water

- samples by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry, Sep. Sci. Plus. 2 (2019) 72–80. doi:10.1002/sscp.201800140.
- [93] J. Casado, R. Nescatelli, I. Rodríguez, M. Ramil, F. Marini, R. Cela, Determination of benzotriazoles in water samples by concurrent derivatization-dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry, J. Chromatogr. A. 1336 (2014) 1–9. doi:10.1016/j.chroma.2014.01.068.
- [94] L. Wang, J. Zhang, H. Sun, Q. Zhou, Widespread Occurrence of Benzotriazoles and Benzothiazoles in Tap Water: Influencing Factors and Contribution to Human Exposure, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 2709–2717. doi:10.1021/acs.est.5b06093.
- [95] L. Trabalón, M. Nadal, F. Borrull, E. Pocurull, Determination of benzothiazoles in seafood species by subcritical water extraction followed by solid-phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry: estimating the dietary intake, Anal. Bioanal. Chem. 409 (2017) 5513–5522. doi:10.1007/s00216-017-0487-3.
- [96] R. Karthikraj, K. Kannan, Mass loading and removal of benzotriazoles, benzothiazoles, benzophenones, and bisphenols in Indian sewage treatment plants, Chemosphere. 181 (2017) 216–223. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.04.075.
- [97] P. Herrero, F. Borrull, E. Pocurull, R.M. Marcé, A quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method followed by liquid chromatography-(Orbitrap) high resolution mass spectrometry to determine benzotriazole, benzothiazole and benzenesulfonamide derivates in sewage sludge, J. Chromatogr. A. 1339 (2014) 34–41. doi:10.1016/j.chroma.2014.02.081.
- [98] L. Wang, A.G. Asimakopoulos, H.B. Moon, H. Nakata, K. Kannan, Benzotriazole, benzothiazole, and benzophenone compounds in indoor dust from the United States and East Asian countries, Environ. Sci. Pollut. Res. 47 (2013) 4752–4759. doi:10.1021/es305000d.
- [99] M. Grung, A. Kringstad, K. Bæk, I.J. Allan, K. V Thomas, S. Meland, S.B. Rannekleiv, Identification of non-regulated polycyclic aromatic compounds and other markers of urban pollution in road tunnel particulate matter, J. Hazard. Mater. 323 (2016) 36–44. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.05.036.
- [100] A. Nuñez, L. Vallecillos, R.M. Marcé, F. Borrull, Occurrence and risk assessment of benzothiazole, benzotriazole and benzenesulfonamide derivatives in airborne particulate matter from an industrial area in Spain, Sci. Total Environ. 708 (2020) 135065. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135065.
- [101] W. Liu, J. Xue, K. Kannan, Occurrence of and exposure to benzothiazoles and benzotriazoles from textiles and infant clothing, Sci. Total Environ. 592 (2017) 91–96. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.090.

- [102] R. Avagyan, G. Luongo, G. Thorsén, C. Östman, Benzothiazole, benzotriazole, and their derivates in clothing textiles—a potential source of environmental pollutants and human exposure, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 5842–5849. doi:10.1007/s11356-014-3691-0.
- [103] M. Llompart, L. Sánchez-Prado, J. Pablo Lamas, C. Garcia-Jares, E. Roca, T. Dagnac, Hazardous organic chemicals in rubber recycled tire playgrounds and pavers, *Chemosphere*. 90 (2013) 423–431. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.07.053.
- [104] D. Richter, G. Massmann, U. Dünnbier, Identification and significance of sulphonamides (p-TSA, o-TSA, BSA) in an urban water cycle (Berlin, Germany), *Water Res.* 42 (2008) 1369–1378. doi:10.1016/j.watres.2007.10.003.
- [105] H. Janna, M.D. Scrimshaw, R.J. Williams, J. Churchley, J.P. Sumpter, From dishwasher to tap? Xenobiotic substances benzotriazole and tolyltriazole in the environment, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 3858–3864. doi:10.1021/es103267g.
- [106] S. Net, R. Sempéré, A. Delmont, A. Paluselli, B. Ouddane, Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 4019–4035. doi:10.1021/es505233b.
- [107] J. Růžičková, H. Raclavská, K. Raclavský, D. Juchelková, Phthalates in PM 2.5 airborne particles in the Moravian-Silesian Region, Czech Republic, *Perspect. Sci.* 7 (2015) 178–183. doi:10.1016/j.pisc.2015.11.029.
- [108] Q. Zhang, Y. Sun, Q. Zhang, J. Hou, P. Wang, X. Kong, J. Sundell, Phthalate exposure in Chinese homes and its association with household consumer products, *Sci. Total Environ.* 719 (2020) 136965. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.136965.
- [109] S. Net, A. Delmont, R. Sempéré, A. Paluselli, B. Ouddane, Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil): A review, *Sci. Total Environ.* 515–516 (2015) 162–180. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.02.013.
- [110] T. Tran, Study on determination method of phthalates from indoor air by gas chromatograph tandem mass spectrometry technique (GC/MS), *J. Sci. Nat. Sci. Technol.* 33 (2017) 17–23. doi:10.25073/2588-1140/vnunst.4484.
- [111] M. Hidalgo-Serrano, F. Borrull, E. Pocurull, R.M. Marcé, Pressurised liquid extraction and liquid chromatography-high resolution mass spectrometry for the simultaneous determination of phthalate diesters and their metabolites in seafood species, *Food Anal. Methods*. 13 (2020) 1442–1453.
- [112] P. Otero, S.K. Saha, S. Moane, J. Barron, G. Clancy, P. Murray, Improved method for rapid detection of phthalates in bottled water by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 997 (2015) 229–235. doi:10.1016/j.jchromb.2015.05.036.

- [113] B.D. Škrbić, Y. Ji, N. Đurišić-Mladenović, J. Zhao, Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure, *J. Hazard. Mater.* 312 (2016) 272–279. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.03.045.
- [114] M.J. He, J.F. Lu, J.Y. Ma, H. Wang, X.F. Du, Organophosphate esters and phthalate esters in human hair from rural and urban areas, Chongqing, China: Concentrations, composition profiles and sources in comparison to street dust, *Environ. Pollut.* 237 (2018) 143–153. doi:10.1016/j.envpol.2018.02.040.
- [115] M. Aragón, R.M. Marcé, F. Borrull, Determination of phthalates and organophosphate esters in particulated material from harbour air samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta.* 101 (2012) 473–478. doi:10.1016/j.talanta.2012.09.062.
- [116] Y. Wang, H. Zhu, K. Kannan, A review of biomonitoring of phthalate exposures, *Toxics.* 7 (2019) 1–28. doi:10.3390/TOXICS7020021.
- [117] USEPA, Phthalates Action Plan, [Https://Www.Epa.Gov/](https://www.epa.gov/). (2012) 1–16. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/phthalates\\_actionplan\\_revised\\_2012-03-14.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/phthalates_actionplan_revised_2012-03-14.pdf).
- [118] European Commission, 4th Report on the implementation of the “Community Strategy for Endocrine Disruptors” a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife, (2011). <http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>.
- [119] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, Directiva 2005/84/CE, (2005) 40–43.
- [120] M. Tankiewicz, E. Olkowska, A. Berg, L. Wolska, Advancement in Determination of Phthalate Metabolites by Gas Chromatography Eliminating Derivatization Step, *Front. Chem.* 7 (2020) 1–13. doi:10.3389/fchem.2019.00928.
- [121] J.J. Adibi, F.P. Perera, W. Jedrychowski, D.E. Camann, D. Barr, R. Jacek, R.M. Whyatt, Prenatal exposures to Phthalates among women in New York and Krakow, Poland, *Environ. Health Perspect.* 111 (2003) 1719–1722. doi:10.1289/ehp.6235.
- [122] S.E. Serrano, J. Braun, L. Trasande, R. Dills, S. Sathyarayana, Phthalates and diet: A review of the food monitoring and epidemiology data, *Environ. Heal. A Glob. Access Sci. Source.* 13 (2014) 43. doi:10.1186/1476-069X-13-43.
- [123] J. Lin, W. Chen, H. Zhu, C. Wang, Determination of free and total phthalates in commercial whole milk products in different packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Dairy Sci.* 98 (2015) 8278–8284. doi:10.3168/jds.2015-10066.

- [124] Y. Guo, K. Kannan, A Survey of Phthalates and Parabens in Personal Care Products from the United States and Its Implications for Human Exposure, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 14442–14449. doi:<https://doi.org/10.1021/es4042034>.
- [125] Y. Chen, D. Lv, X. Li, T. Zhu, PM 2.5 -bound phthalates in indoor and outdoor air in Beijing: Seasonal distributions and human exposure via inhalation, *Environ. Pollut.* 241 (2018) 369–377. doi:[10.1016/j.envpol.2018.05.081](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.081).
- [126] J. Ma, L. lu Chen, Y. Guo, Q. Wu, M. Yang, M. hong Wu, K. Kannan, Phthalate diesters in Airborne PM2.5 and PM10 in a suburban area of Shanghai: Seasonal distribution and risk assessment, *Sci. Total Environ.* 497–498 (2014) 467–474. doi:[10.1016/j.scitotenv.2014.08.012](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.012).
- [127] R.A. Rudel, R.E. Dodson, L.J. Perovich, R. Morello-Frosch, D.E. Camann, M.M. Zuniga, A.Y. Yau, A.C. Just, J.G. Brody, Semivolatile endocrine-disrupting compounds in paired indoor and outdoor air in two Northern California communities, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6583–6590. doi:[10.1021/es100159c](https://doi.org/10.1021/es100159c).
- [128] B. Tienpont, F. David, P. Sandra, F. Vanwallegem, Evaluation of sorptive enrichment for the analysis of phthalates in air samples, *J. Microcolumn Sep.* 12 (2000) 194–203. doi:[10.1002/\(SICI\)1520-667X\(2000\)12:4<194::AID-MCS4>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-667X(2000)12:4<194::AID-MCS4>3.0.CO;2-U).
- [129] C. He, X. Wang, P. Thai, C. Baduel, C. Gallen, A. Banks, P. Bainton, K. English, J.F. Mueller, Organophosphate and brominated flame retardants in Australian indoor environments: Levels, sources, and preliminary assessment of human exposure, *Environ. Pollut.* 235 (2018) 670–679. doi:[10.1016/j.envpol.2017.12.017](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.017).
- [130] Y. Tao, Y. Shang, J. Li, J. Feng, Z. He, A. Covaci, P. Wang, J. Luo, X. Mao, B. Shi, L. Hu, D. Luo, S. Mei, Exposure to organophosphate flame retardants of hotel room attendants in Wuhan City, China, *Environ. Pollut.* 236 (2018) 626–633. doi:[10.1016/j.envpol.2018.01.079](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.079).
- [131] N. Ali, S.A.M.A.S. Eqani, I.M.I. Ismail, G. Malarvannan, M.W. Kadi, H.M.S. Albar, M. Rehan, A. Covaci, Brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust of Jeddah, Kingdom of Saudi Arabia: Implications for human exposure, *Sci. Total Environ.* 569–570 (2016) 269–277. doi:[10.1016/j.scitotenv.2016.06.093](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.093).
- [132] L. Zhou, M. Hiltscher, D. Gruber, W. Püttmann, Organophosphate flame retardants (OPFRs) in indoor and outdoor air in the Rhine/Main area, Germany: comparison of concentrations and distribution profiles in different microenvironments, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 10992–11005. doi:[10.1007/s11356-016-6902-z](https://doi.org/10.1007/s11356-016-6902-z).
- [133] L. Pang, H. Yang, Y. Wang, X. Luo, S. Liu, J. Xiao, Organophosphate flame retardants in total suspended particulates from an urban area of Zhengzhou, China: Temporal variations, potential affecting factors, and health risk

assessment., Ecotoxicol. Environ. Saf. 176 (2019) 204–210.  
doi:10.1016/j.ecoenv.2019.03.092.

- [134] I. Pantelaki, D. Voutsas, Organophosphate flame retardants (OPFRs): A review on analytical methods and occurrence in wastewater and aquatic environment, *Sci. Total Environ.* 649 (2019) 247–263. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.286.
- [135] O. Garcia-Garin, M. Vighi, B. Sala, A. Aguilar, C. Tsangaris, N. Digka, H. Kaberi, E. Eljarrat, A. Borrell, Assessment of organophosphate flame retardants in Mediterranean Boops boops and their relationship to anthropization levels and microplastic ingestion, *Chemosphere.* 252 (2020) 1–8. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126569.
- [136] E. Cequier, A.K. Sakhi, R.M. Marcé, G. Becher, C. Thomsen, Human exposure pathways to organophosphate triesters - A biomonitoring study of mother-child pairs, *Environ. Int.* 75 (2015) 159–165. doi:10.1016/j.envint.2014.11.009.
- [137] X. Liu, G. Yu, Z. Cao, B. Wang, J. Huang, S. Deng, Y. Wang, Occurrence of organophosphorus flame retardants on skin wipes: Insight into human exposure from dermal absorption, *Environ. Int.* 98 (2017) 113–119. doi:10.1016/j.envint.2016.10.021.
- [138] E. Bruchajzer, B. Frydrych, J. Szymańska, Organophosphorus flame retardants – Toxicity and influence on human health, *Med. Pr.* 66 (2015) 235–264. doi:10.13075/mp.5893.00120.
- [139] European Commission, EU Risk assessment report, tris (2-chloroethyl) phosphate, TCEP. <http://echa.europa.eu/documents/10162/f42be21b-33a3-4063-ad4d-2b0f937e41b4.>, (2006).
- [140] European Commission, Commission Directive 2014/79/EU of the European Parliament and of the Council on the safety of toys, as regards TCEP, TCPP and TDCP, 2016 (2018) 48–119.
- [141] J. Cristale, T.G. Aragão Belé, S. Lacorte, M.R. Rodrigues de Marchi, Occurrence and human exposure to brominated and organophosphorus flame retardants via indoor dust in a Brazilian city, *Environ. Pollut.* 237 (2018) 695–703. doi:10.1016/j.envpol.2017.10.110.
- [142] E. Cequier, A.C. Ionas, A. Covaci, R.M. Marcé, G. Becher, C. Thomsen, Occurrence of a broad range of legacy and emerging flame retardants in indoor environments in Norway, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 6827–6835. doi:10.1021/es500516u.
- [143] S. Takeuchi, T. Tanaka-Kagawa, I. Saito, H. Kojima, K. Jin, M. Satoh, S. Kobayashi, H. Jinno, Differential determination of plasticizers and organophosphorus flame retardants in residential indoor air in Japan, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 7113–7120. doi:10.1007/s11356-015-4858-z.

- [144] R. He, Y. Li, P. Xiang, C. Li, C. Zhou, S. Zhang, X. Cui, L.Q. Ma, Organophosphorus flame retardants and phthalate esters in indoor dust from different microenvironments: Bioaccessibility and risk assessment, *Chemosphere.* 150 (2016) 528–535. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.10.087.
- [145] M.K. Björnsdotter, E. Romera-García, J. Borrull, J. de Boer, S. Rubio, A. Ballesteros-Gómez, Presence of diphenyl phosphate and aryl-phosphate flame retardants in indoor dust from different microenvironments in Spain and the Netherlands and estimation of human exposure, *Environ. Int.* 112 (2018) 59–67. doi:10.1016/j.envint.2017.11.028.
- [146] C.T. He, J. Zheng, L. Qiao, S.J. Chen, J.Z. Yang, J.G. Yuan, Z.Y. Yang, B.X. Mai, Occurrence of organophosphorus flame retardants in indoor dust in multiple microenvironments of southern China and implications for human exposure, *Chemosphere.* 133 (2015) 47–52. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.03.043.
- [147] M. Chen, J. Jiang, Z. Gan, Y. Yan, S. Ding, S. Su, X. Bao, Grain size distribution and exposure evaluation of organophosphorus and brominated flame retardants in indoor and outdoor dust and PM10 from Chengdu, China, *J. Hazard. Mater.* 365 (2019) 280–288. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.10.082.
- [148] M.A. Khairy, R. Lohmann, Selected organohalogenated flame retardants in Egyptian indoor and outdoor environments: Levels, sources and implications for human exposure, *Sci. Total Environ.* 633 (2018) 1536–1548. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.243.
- [149] Y. Faiz, N. Siddique, H. He, C. Sun, S. Waheed, Occurrence and profile of organophosphorus compounds in fine and coarse particulate matter from two urban areas of China and Pakistan, *Environ. Pollut.* 233 (2018) 26–34. doi:10.1016/j.envpol.2017.09.091.
- [150] A. Salamova, Y. Ma, M. Venier, R.A. Hites, High Levels of Organophosphate Flame Retardants in the Great Lakes Atmosphere, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1 (2013) 8–14. doi:10.1021/ez400034n.
- [151] S. Lai, Z. Xie, T. Song, J. Tang, Y. Zhang, W. Mi, J. Peng, Y. Zhao, S. Zou, R. Ebinghaus, Occurrence and dry deposition of organophosphate esters in atmospheric particles over the northern South China Sea, *Chemosphere.* 127 (2015) 195–200. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.02.015.
- [152] H. Wolschke, R. Sühring, W. Mi, A. Möller, Z. Xie, R. Ebinghaus, Atmospheric occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizer at the German coast, *Atmos. Environ.* 137 (2016) 1–5. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.04.028.
- [153] C. Bergh, R. Torgrip, G. Emenius, C. Östman, Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust - a multi-location indoor study, *Indoor Air.* 21 (2011) 67–76. doi:10.1111/j.1600-0668.2010.00684.x.

- [154] R. Liu, Y. Lin, T. Ruan, G. Jiang, Occurrence of synthetic phenolic antioxidants and transformation products in urban and rural indoor dust, *Environ. Pollut.* 221 (2017) 227–233. doi:10.1016/j.envpol.2016.11.069.
- [155] T.F. Tormin, R.R. Cunha, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Fast simultaneous determination of BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel by batch injection analysis using pulsed-amperometric detection, *Talanta.* 99 (2012) 527–531. doi:10.1016/j.talanta.2012.06.024.
- [156] R. Zhang, C. Li, Y. Li, X. Cui, L.Q. Ma, Determination of 2,6-di-tert-butyl-hydroxytoluene and its transformation products in indoor dust and sediment by gas chromatography–mass spectrometry coupled with precolumn derivatization, *Sci. Total Environ.* 619–620 (2018) 552–558. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.115.
- [157] R. Liu, S.A. Mabury, Novel High Molecular Weight Synthetic Phenolic Antioxidants in Indoor Dust in Toronto, Canada, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 7 (2020) 14–19. doi:10.1021/acs.estlett.9b00715.
- [158] ECHA-REACH, Registered Substances, (n.d.). <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances> (accessed June 5, 2018).
- [159] R. Liu, T. Ruan, T. Wang, S. Song, F. Guo, G. Jiang, Determination of nine benzotriazole UV stabilizers in environmental water samples by automated on-line solid phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta.* 120 (2014) 158–166. doi:10.1016/j.talanta.2013.10.041.
- [160] E. Fries, W. Püttmann, Monitoring of the antioxidant BHT and its metabolite BHT-CHO in German river water and ground water, *Sci. Total Environ.* 319 (2004) 269–282. doi:10.1016/S0048-9697(03)00447-9.
- [161] I. Carpinteiro, M. Ramil, I. Rodríguez, J.M.F. Nogueira, Combining stir-bar sorptive extraction and large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of benzotriazole UV stabilizers in wastewater matrices, *J. Sep. Sci.* 35 (2012) 459–467. doi:10.1002/jssc.201100448.
- [162] R. Rodil, J.B. Quintana, G. Basaglia, M.C. Pietrogrande, R. Cela, Determination of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in water samples by downscaled solid-phase extraction, silylation and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 6428–6435. doi:10.1016/j.chroma.2010.08.020.
- [163] X. Wang, X. Hou, Y. Hu, Q. Zhou, C. Liao, G. Jiang, Synthetic Phenolic Antioxidants and Their Metabolites in Mollusks from the Chinese Bohai Sea: Occurrence, Temporal Trend, and Human Exposure, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 10124–10133. doi:10.1021/acs.est.8b03322.
- [164] R. Liu, T. Ruan, S. Song, Y. Lin, G. Jiang, Determination of synthetic phenolic antioxidants and relative metabolites in sewage treatment plant and recipient

river by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1381 (2015) 13–21. doi:10.1016/j.chroma.2014.11.042.

- [165] J. Casado, I. Rodríguez, I. Carpintero, M. Ramil, R. Cela, Gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry determination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in sludge samples, *J. Chromatogr. A.* 1293 (2013) 126–132. doi:10.1016/j.chroma.2013.03.050.
- [166] R. Liu, S. Song, Y. Lin, T. Ruan, G. Jiang, Occurrence of synthetic phenolic antioxidants and major metabolites in municipal sewage sludge in China, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 2073–2080. doi:10.1021/es505136k.
- [167] I. Carpintero, B. Abuín, M. Ramil, I. Rodríguez, R. Cela, Matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of benzotriazole UV absorbers in sediments, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 519–527. doi:10.1007/s00216-011-5386-4.
- [168] N.B. Tombesi, H. Freije, Application of solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry to the determination of butylated hydroxytoluene in bottled drinking water, *J. Chromatogr. A.* 963 (2002) 179–183. doi:10.1016/S0021-9673(02)00217-0.
- [169] B. Nieva-Echevarría, M.J. Manzanos, E. Goicoechea, M.D. Guillén, 2,6-Di-Tert-Butyl-Hydroxytoluene and Its Metabolites in Foods, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 14 (2015) 67–80. doi:10.1111/1541-4337.12121.
- [170] C. Moreta, M.-T. Tena, Determination of plastic additives in packaging by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1414 (2015) 77–87. doi:10.1016/j.chroma.2015.08.030.
- [171] B. Li, Z.W. Wang, Q.B. Lin, C.Y. Hu, Q.Z. Su, Y.M. Wu, Determination of Polymer Additives-Antioxidants, Ultraviolet Stabilizers, Plasticizers and Photoinitiators in Plastic Food Package by Accelerated Solvent Extraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.* 53 (2015) 1026–1035. doi:10.1093/chromsci/bmu159.
- [172] R. Liu, S.A. Mabury, Synthetic Phenolic Antioxidants and Transformation Products in Human Sera from United States Donors, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 5 (2018) 419–423. doi:10.1021/acs.estlett.8b00223.
- [173] C. Li, X. Cui, Y. Chen, C. Liao, L.Q. Ma, Synthetic phenolic antioxidants and their major metabolites in human fingernail, *Environ. Res.* 169 (2019) 308–314. doi:10.1016/j.envres.2018.11.020.
- [174] W. Wang, K. Kannan, Quantitative identification of and exposure to synthetic phenolic antioxidants, including butylated hydroxytoluene, in urine, *Environ. Int.* 128 (2019) 24–29. doi:10.1016/j.envint.2019.04.028.

- [175] A. Elie Cor Ejade, A. Bule, L. Prouteau, S. Chatti, E. Cren, E. Vulliet, Development and optimisation of home-made stir bar sorptive extraction for analysis of plastic additives: application in human urine, *Anal. Methods.* 9 (2017) 3549–3560. doi:10.1039/c7ay00696a.
- [176] C.J. Weschler, W.W. Nazaroff, Dermal uptake of organic vapors commonly found in indoor air, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 1230–1237. doi:10.1021/es405490a.
- [177] Y. Wu, M. Venier, R.A. Hites, Identification of Unusual Antioxidants in the Natural and Built Environments, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6 (2019) 443–447. doi:10.1021/acs.estlett.9b00415.
- [178] N. Bartsch, M. Girard, L. Schneider, V. Van De Weijgert, A. Wilde, O. Kappenstein, B. Vieth, C. Hutzler, A. Luch, Chemical stabilization of polymers: Implications for dermal exposure to additives, *J. Environ. Sci. Heal. Part A.* (2018). doi:10.1080/10934529.2017.1412192.
- [179] M. Rani, W.J. Shim, G.M. Han, M. Jang, Y.K. Song, S.H. Hong, Benzotriazole-type ultraviolet stabilizers and antioxidants in plastic marine debris and their new products, *Sci. Total Environ.* 579 (2017) 745–754. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.11.033.
- [180] I. Carpinetiro, B. Abuín, I. Rodríguez, M. Ramil, R. Cela, Pressurized solvent extraction followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of benzotriazole light stabilizers in indoor dust, *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 3729–3735. doi:10.1016/j.chroma.2010.04.022.
- [181] Z. Lu, S.A. Smyth, T.E. Peart, A.O. De Silva, Occurrence and fate of substituted diphenylamine antioxidants and benzotriazole UV stabilizers in various Canadian wastewater treatment processes, *Water Res.* 124 (2017) 158–166. doi:10.1016/j.watres.2017.07.055.
- [182] R.S. Lanigan, T.A. Yamarik, Final Report on the Safety Assessment of BHT, *Int. J. Toxicol.* 20 (2002) 19–94. doi:10.1080/1091581029009651.
- [183] W. Wang, P. Kannan, J. Xue, K. Kannan, Synthetic phenolic antioxidants, including butylated hydroxytoluene (BHT), in resin-based dental sealants, *Environ. Res.* 151 (2016) 339–343. doi:10.1016/j.envres.2016.07.042.
- [184] USEPA, Inert reassessment - Octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (CAS Reg. No. 2082-79-3), (n.d.). <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/octadecy.pdf> (accessed May 28, 2020).
- [185] J.I. Cacho, N. Campillo, P. Viñas, M. Hernández-Córdoba, Determination of synthetic phenolic antioxidants in edible oils using microbial insert large volume injection gas-chromatography, *Food Chem.* 200 (2016) 249–254. doi:10.1016/j.foodchem.2016.01.026.

- [186] S. Oikawa, K. Nishino, S. Oikawa, S. Inoue, T. Mizutani, S. Kawanishi, Oxidative DNA Damage and Apoptosis Induced by Metabolites of Butylated Hydroxytoluene, *Biochem. Pharmacol.* 56 (1998) 361–370.
- [187] F. Nagai, K. Ushiyama, I. Kano, DNA cleavage by metabolites of butylated hydroxytoluene, *Arch. Toxicol.* 67 (1993) 552–557. doi:10.1007/BF01969268.
- [188] R. Rodil, J.B. Quintana, R. Cela, Oxidation of synthetic phenolic antioxidants during water chlorination, *J. Hazard. Mater.* 199–200 (2012) 73–81. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.058.
- [189] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 347–361. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2008.10.009>.
- [190] F.A. Franchina, G. Purcaro, A. Burklund, M. Beccaria, J.E. Hill, Evaluation of different adsorbent materials for the untargeted and targeted bacterial VOC analysis using GC $\times$ GC-MS, *Anal. Chim. Acta* 1066 (2019) 146–153. doi:10.1016/j.aca.2019.03.027.
- [191] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air, *Talanta*. 82 (2010) 719–727. doi:10.1016/j.talanta.2010.05.038.
- [192] M. Aragón, F. Borrull, R.M. Marcé, Thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method to determine phthalate and organophosphate esters from air samples, *J. Chromatogr. A* 1303 (2013) 76–82. doi:10.1016/j.chroma.2013.06.025.
- [193] N. Ramírez, R.M. Marcé, F. Borrull, Development of a thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for determining personal care products in air, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 4430–4438. doi:10.1016/j.chroma.2010.04.049.
- [194] X. Zhang, Q. Wang, T. Qiu, S. Tang, J. Li, J.P. Giesy, Y. Zhu, X. Hu, D. Xu, PM2.5 bound phthalates in four metropolitan cities of China: Concentration, seasonal pattern and health risk via inhalation, *Sci. Total Environ.* 696 (2019) 133982. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.133982.
- [195] A.I. Rushdi, A.H. El-Mubarak, L. Lijotra, M.T. Al-Otaibi, M.A. Quran, K.F. Al-Mutlaq, B.R.T. Simoneit, Characteristics of organic compounds in aerosol particulate matter from Dhahran city, Saudi Arabia, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S3532–S3547. doi:10.1016/j.arabjc.2014.03.001.
- [196] V. Crenn, I. Fronval, D. Petitprez, V. Riffault, Fine particles sampled at an urban background site and an industrialized coastal site in Northern France — Part 1: Seasonal variations and chemical characterization, *Sci. Total Environ.* 578 (2017) 203–218. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.11.165.

- [197] C. Veenaas, M. Ripszam, P. Haglund, Analysis of volatile organic compounds in indoor environments using thermal desorption with comprehensive two-dimensional gas chromatography and high-resolution time-of-flight mass spectrometry, *J. Sep. Sci.* 43 (2020) 1489–1498. doi:10.1002/jssc.201901103.
- [198] R. Zangrando, E. Barbaro, T. Kirchgeorg, M. Vecchiato, E. Scalabrin, M. Radaelli, D. Đorđević, C. Barbante, A. Gambaro, Five primary sources of organic aerosols in the urban atmosphere of Belgrade (Serbia), *Sci. Total Environ.* 571 (2016) 1441–1453. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.188.
- [199] B. Barbas, A. de la Torre, P. Sanz, I. Navarro, B. Artíñano, M.A. Martínez, Gas/particle partitioning and particle size distribution of PCDD/Fs and PCBs in urban ambient air, *Sci. Total Environ.* 624 (2018) 170–179. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.114.
- [200] P. Su, G.T. Tomy, C. yan Hou, F. Yin, D. lun Feng, Y. sheng Ding, Y. fan Li, Gas/particle partitioning, particle-size distribution of atmospheric polybrominated diphenyl ethers in southeast Shanghai rural area and size-resolved predicting model, *Chemosphere.* 197 (2018) 251–261. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.01.005.
- [201] D.K.W. Wang, C.C. Austin, Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: An overview, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 1089–1098. doi:10.1007/s00216-006-0475-5.
- [202] X. Wang, G. Liu, R. Hu, H. Zhang, M. Zhang, F. Zhang, Distribution, Sources, and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Hefei City, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 78 (2020) 392–400. doi:10.1007/s00244-019-00704-y.
- [203] I.S. Gorbunov, A.R. Gubal', A.A. Ganeev, O. V. Rodinkov, L.A. Kartsova, E.A. Bessonova, A.I. Arsen'ev, A.O. Nefedov, L.A. Kraeva, Optimization of the Conditions of Analysis of Exhaled Air by Gas Chromatography–Mass Spectrometry for the Noninvasive Diagnostics of Lung Cancer, *J. Anal. Chem.* 74 (2019) 1148–1158. doi:10.1134/S1061934819110042.
- [204] L. Eusebio, L. Capelli, S. Sironi, H<sub>2</sub>S Loss through Nalophan<sup>TM</sup> Bags: Contributions of Adsorption and Diffusion, *Sci. World J.* 2017 (2017) 1–15. doi:10.1155/2017/9690704.
- [205] J.H. Lee, S.M. Hwang, D.W. Lee, G.S. Heo, Determination of volatile organic compounds (VOCs) using tedlar bag/solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry (SPME/GC/MS) in ambient and workplace air, *Bull. Korean Chem. Soc.* 23 (2002) 488–496. doi:10.5012/bkcs.2002.23.3.488.
- [206] A.T. Nielsen, S. Jonsson, Quantification of volatile sulfur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A.* 963 (2002) 57–64. doi:10.1016/S0021-9673(02)00556-3.

- [207] USEPA, Compendium Method TO-15, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS), 1999.
- [208] USEPA, Compendium Method TO-14A, Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography, 1999.
- [209] M.F. Yassin, A.M. Pillai, Monitoring of volatile organic compounds in different schools: a determinant of the indoor air quality, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 2733–2744. doi:10.1007/s13762-018-1838-0.
- [210] NIOSH, Manual of Analytical Methods (NMAM), Method 2010, (1994) 1–4.
- [211] NIOSH, Manual of Analytical Methods (NMAM), Method 2000, (1998) 1–4.
- [212] M. Harper, Sorbent trapping of volatile organic compounds from air, *J. Chromatogr. A* . 885 (2000) 129–151. doi:10.1016/S0021-9673(00)00363-0.
- [213] NIOSH, Manual of Analytical Methods (NMAM), Method 1501, 127 (2003) 516–536. doi:10.1002/9780470134955.ch26.
- [214] NIOSH, Manual of Analytical Methods (NMAM), Method 1500, (2003) 8–11.
- [215] UNE-EN 14662-2, Ambient air quality - Standard method for measurement of benzene concentrations - Part 2 : Pumped sampling followed by solvent desorption and gas chromatography, (2006) 32–34.
- [216] H.Q. Anh, I. Watanabe, N.M. Tue, L.H. Tuyen, P.H. Viet, N.K. Chi, T.B. Minh, S. Takahashi, Polyurethane foam-based passive air sampling for simultaneous determination of POP- and PAH-related compounds: A case study in informal waste processing and urban areas, northern Vietnam, *Chemosphere*. 247 (2020) 125991. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.125991.
- [217] Y. Liang, H. Wang, Q. Yang, S. Cao, C. Yan, L. Zhang, N. Tang, Spatial distribution and seasonal variations of atmospheric organophosphate esters (OPEs) in Tianjin, China based on gridded field observations, *Environ. Pollut.* 263 (2020) 114460. doi:10.1016/j.envpol.2020.114460.
- [218] P.Q. Thang, S.-J. Kim, S.-J. Lee, C.H. Kim, H.-J. Lim, S.-B. Lee, J.Y. Kim, Q.T. Vuong, S.-D. Choi, Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in Seoul, South Korea: Spatial distribution, seasonal variation, and source identification, *Atmos. Environ.* 229 (2020) 117460. doi:10.1016/j.atmosenv.2020.117460.
- [219] A. Marcillo, V. Jakimovska, A. Widdig, C. Birkemeyer, Comparison of two common adsorption materials for thermal desorption gas chromatography – mass spectrometry of biogenic volatile organic compounds, *J. Chromatogr. A*. 1514 (2017) 16–28. doi:10.1016/j.chroma.2017.07.005.

- [220] H.H.A. Hamid, M.H.M. Hazman, M.S.M. Nadzir, R. Uning, M.T. Latif, N. Kannan, Anthropogenic and biogenic volatile organic compounds and ozone formation potential in ambient air of Kuala Lumpur, Malaysia, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 228 (2019) 012001. doi:10.1088/1755-1315/228/1/012001.
- [221] M.R. Ras-Mallorquí, R.M. Marcé-Recasens, F. Borrull-Ballarín, Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*. 72 (2007) 941–950. doi:10.1016/j.talanta.2006.12.025.
- [222] S.S.H. Ho, J.C. Chow, J.G. Watson, L. Wang, L. Qu, W. Dai, Y. Huang, J. Cao, Influences of relative humidities and temperatures on the collection of C2-C5 aliphatic hydrocarbons with multi-bed (Tenax TA, Carbograph 1TD, Carboxen 1003) sorbent tube method, *Atmos. Environ.* 151 (2017) 45–51. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.12.007.
- [223] B. Savareear, M. Brokl, C. Wright, J.F. Focant, Thermal desorption comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry for vapour phase mainstream tobacco smoke analysis, *J. Chromatogr. A.* 1525 (2017) 126–137. doi:10.1016/j.chroma.2017.10.013.
- [224] Y.S. Lee, H.A. Maitlo, K.H. Kim, E.E. Kwon, M.H. Lee, J.C. Kim, H.N. Song, J.E. Szulejko, Utilization of activated carbon as an effective replacement for a commercialized three-bed sorbent (Carbopack) to quantitate aromatic hydrocarbons in ambient air, *Environ. Res.* 179 (2019) 108802. doi:10.1016/j.envres.2019.108802.
- [225] Y. Li, Q. Xian, L. Li, Development of a short path thermal desorption–gas chromatography/mass spectrometry method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air, *J. Chromatogr. A.* 1497 (2017) 127–134. doi:10.1016/j.chroma.2017.03.050.
- [226] H. Lan, K. Hartonen, M.L. Riekola, Miniaturised air sampling techniques for analysis of volatile organic compounds in air, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 126 (2020) 115873. doi:10.1016/j.trac.2020.115873.
- [227] J.A. Koziel, J. Pawliszyn, Air sampling and analysis of volatile organic compounds with solid phase microextraction, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 51 (2001) 173–184. doi:10.1080/10473289.2001.10464263.
- [228] C. Domeño, F. Martínez-García, L. Campo, C. Nerín, Sampling and analysis of volatile organic pollutants emitted by an industrial stack, *Anal. Chim. Acta*. 524 (2004) 51–62. doi:10.1016/j.aca.2004.03.081.
- [229] L.M.F. Barreira, J. Parshintsev, N. Kärkkäinen, K. Hartonen, M. Jussila, M. Kajos, M. Kulmala, M.L. Riekola, Field measurements of biogenic volatile organic compounds in the atmosphere by dynamic solid-phase microextraction and portable gas chromatography-

mass spectrometry, *Atmos. Environ.* 115 (2015) 214–222.  
doi:10.1016/j.atmosenv.2015.05.064.

- [230] A.G. Fung, M.S. Yamaguchi, M.M. McCartney, A.A. Aksенов, A. Pasamontes, C.E. Davis, SPME-based mobile field device for active sampling of volatiles, *Microchem. J.* 146 (2019) 407–413. doi:10.1016/j.microc.2019.01.012.
- [231] E.J. McKenzie, G.M. Miskelly, P.A.G. Butler, Detection of methamphetamine in indoor air using dynamic solid phase microextraction: A supplementary method to surface wipe sampling, *Anal. Methods.* 5 (2013) 5418–5424. doi:10.1039/c3ay40537k.
- [232] J.A. Koziel, J.P. Spinhirne, J.D. Lloyd, D.B. Parker, D.W. Wright, F.W. Kuhrt, Evaluation of sample recovery of malodorous livestock gases from air sampling bags, solid-phase microextraction fibers, tenax TA sorbent tubes, and sampling canisters, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 55 (2005) 1147–1157. doi:10.1080/10473289.2005.10464711.
- [233] E. Razote, I. Jeon, R. Maghirang, W. Chobpattana, Dynamic air sampling of volatile organic compounds using solid phase microextraction, *J. Environ. Sci. Heal. - Part B* (2002) 37–41.
- [234] M. Michulec, W. Wardencki, M. Partyka, J. Namieśnik, Analytical techniques used in monitoring of atmospheric air pollutants, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 35 (2005) 117–133. doi:10.1080/10408340500207482.
- [235] L.M.F. Barreira, G. Duporté, T. Rönkkö, J. Parshintsev, K. Hartonen, L. Hyrsky, E. Heikkinen, M. Jussila, M. Kulmala, M.L. Riekola, Field measurements of biogenic volatile organic compounds in the atmosphere using solid-phase microextraction Arrow, *Atmos. Meas. Tech.* 11 (2018) 881–893. doi:10.5194/amt-11-881-2018.
- [236] J. Ruiz-Jimenez, N. Zanca, H. Lan, M. Jussila, K. Hartonen, M.L. Riekola, Aerial drone as a carrier for miniaturized air sampling systems, *J. Chromatogr. A.* 1597 (2019) 202–208. doi:10.1016/j.chroma.2019.04.009.
- [237] A. Helin, T. Rönkkö, J. Parshintsev, K. Hartonen, B. Schilling, T. Läubli, M.L. Riekola, Solid phase microextraction Arrow for the sampling of volatile amines in wastewater and atmosphere, *J. Chromatogr. A.* 1426 (2015) 56–63. doi:10.1016/j.chroma.2015.11.061.
- [238] I. Ueta, A. Mizuguchi, K. Fujimura, S. Kawakubo, Y. Saito, Novel sample preparation technique with needle-type micro-extraction device for volatile organic compounds in indoor air samples, *Anal. Chim. Acta.* 746 (2012) 77–83. doi:10.1016/j.aca.2012.08.014.
- [239] M. Mieth, S. Kischkel, J.K. Schubert, D. Hein, W. Miekisch, Multibed needle trap devices for on site sampling and preconcentration of volatile breath biomarkers, *Anal. Chem.* 81 (2009) 5851–5857. doi:10.1021/ac9009269.

- [240] L.M.F. Barreira, Y. Xue, G. Duporté, J. Parshintsev, K. Hartonen, M. Jussila, M. Kulmala, M.-L. Riekkola, Potential of needle trap microextraction – portable gas chromatography – mass spectrometry for measurement of atmospheric volatile compounds, *Atmos. Meas. Tech.* 9 (2016) 3661–3671. doi:10.5194/amt-2016-71.
- [241] W.H. Cheng, T.S. Hsieh, C.M. Chu, C.C. Chiang, C.S. Yuan, Application of a telescoping microextraction needle trap sampling device on a drone to extract airborne organic vapors, *Aerosol Air Qual. Res.* 19 (2019) 1593–1601. doi:10.4209/aaqr.2019.04.0183.
- [242] W.H. Cheng, J.R. Jiang, C. Lin, J.J. Liou, Z.H. Wu, Y.H. Hsu, Z.Y. Yang, Preparation of needle trap samplers to extract air compounds from indoor electric-vaporizing sources, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 64 (2014) 488–493. doi:10.1080/10962247.2013.870941.
- [243] X. Chen, S. Yang, Q. Hu, H. Cheng, Z. Chen, G. Ouyang, Efficient sampling and determination of airborne N-nitrosamines by needle trap device coupled with gas chromatography–mass spectrometry, *Microchem. J.* 139 (2018) 480–486. doi:10.1016/j.microc.2018.03.039.
- [244] K. Takahashi, Y. Saito, M. Inoue, A. Mizuguchi, I. Ueta, Rapid on-site air sampling with a needle extraction device for evaluating the indoor air environment in school facilities, *Anal. Sci.* 29 (2013) 519–525. doi:10.2116/analsci.29.519.
- [245] W.H. Cheng, W. Zhan, J. Pawliszyn, Extraction of gaseous VOCs using passive needle trap samplers, *Aerosol Air Qual. Res.* 11 (2011) 387–392. doi:10.4209/aaqr.2011.01.0001.
- [246] H. Lan, J. Holopainen, K. Hartonen, M. Jussila, M. Ritala, M.L. Riekkola, Fully Automated Online Dynamic In-Tube Extraction for Continuous Sampling of Volatile Organic Compounds in Air, *Anal. Chem.* 91 (2019) 8507–8515. doi:10.1021/acs.analchem.9b01668.
- [247] K. Desmet, N. De Coensel, T. Górecki, P. Sandra, Profiling the spatial concentration of allethrin and piperonyl butoxide using passive sorptive sampling and thermal desorption capillary GC-MS, *Chemosphere.* 71 (2008) 2193–2198. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.01.072.
- [248] I.Y. Eom, S. Risticevic, J. Pawliszyn, Simultaneous sampling and analysis of indoor air infested with *Cimex lectularius* L. (Hemiptera: Cimicidae) by solid phase microextraction, thin film microextraction and needle trap device, *Anal. Chim. Acta.* 716 (2012) 2–10. doi:10.1016/j.aca.2011.06.010.
- [249] R. Jiang, J. Pawliszyn, Preparation of a particle-loaded membrane for trace gas sampling, *Anal. Chem.* 86 (2014) 403–410. doi:10.1021/ac4035339.
- [250] R. Jiang, J. Pawliszyn, Cooled membrane for high sensitivity gas sampling, *J. Chromatogr. A.* 1338 (2014) 17–23. doi:10.1016/j.chroma.2014.02.070.

- [251] USEPA, Compendium Method TO-17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, (1999).
- [252] A. Kumar, I. Víden, Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air, *Environ. Monit. Assess.* 131 (2007) 301–321. doi:10.1007/s10661-006-9477-1.
- [253] L. Vallecillos, E. Espallargas, R. Allo, R.M. Marcé, F. Borrull, Passive sampling of volatile organic compounds in industrial atmospheres: Uptake rate determinations and application, *Sci. Total Environ.* 666 (2019) 235–244. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.02.213.
- [254] F. Villanueva, A. Tapia, M. Amo-Salas, A. Notario, B. Cabañas, E. Martínez, Levels and sources of volatile organic compounds including carbonyls in indoor air of homes of Puertollano, the most industrialized city in central Iberian Peninsula. Estimation of health risk, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 218 (2015) 522–534. doi:10.1016/j.ijheh.2015.05.004.
- [255] F. Villanueva, A. Tapia, S. Lara, M. Amo-Salas, Indoor and outdoor air concentrations of volatile organic compounds and NO<sub>2</sub> in schools of urban, industrial and rural areas in Central-Southern Spain, *Sci. Total Environ.* 622–623 (2018) 222–235. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.274.
- [256] N. Sakai, S. Yamamoto, Y. Matsui, M.F. Khan, M.T. Latif, M. Ali Mohd, M. Yoneda, Characterization and source profiling of volatile organic compounds in indoor air of private residences in Selangor State, Malaysia, *Sci. Total Environ.* 586 (2017) 1279–1286. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.02.139.
- [257] A.U. Raysoni, T.H. Stock, J.A. Sarnat, M.C. Chavez, S.E. Sarnat, T. Montoya, F. Holguin, W.W. Li, Evaluation of VOC concentrations in indoor and outdoor microenvironments at near-road schools, *Environ. Pollut.* 231 (2017) 681–693. doi:10.1016/j.envpol.2017.08.065.
- [258] C. Rösch, T. Kohajda, S. Röder, M. von Bergen, U. Schlink, Relationship between sources and patterns of VOCs in indoor air, *Atmos. Pollut. Res.* 5 (2014) 129–137. doi:10.5094/APR.2014.016.
- [259] C.A. Alves, E.D. Vicente, M. Evtyugina, A.M. Vicente, T. Nunes, F. Lucarelli, G. Calzolai, S. Nava, A.I. Calvo, C. del B. Alegre, F. Oduber, A. Castro, R. Fraile, Indoor and outdoor air quality: A university cafeteria as a case study, *Atmos. Pollut. Res.* 11 (2020) 531–544. doi:10.1016/j.apr.2019.12.002.
- [260] T.D. Ishizaka, A. Kawashima, N. Hishida, N. Hamada, Measurement of total volatile organic compound (TVOC) in indoor air using passive solvent extraction method, *Air Qual. Atmos. Heal.* 12 (2019) 173–187. doi:10.1007/s11869-018-0639-4.
- [261] O.M. Sablan, G.W. Schade, J. Holliman, Passively sampled ambient hydrocarbon abundances in a texas oil patch, *Atmosphere (Basel)*. 11 (2020) 1–13. doi:10.3390/atmos11030241.

- [262] R.M. Healy, J.M. Wang, N.S. Karella, A. Todd, U. Sofowote, Y. Su, A. Munoz, Assessment of a passive sampling method and two on-line gas chromatographs for the measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in ambient air at a highway site, *Atmos. Pollut. Res.* 10 (2019) 1123–1127. doi:10.1016/j.apr.2019.01.017.
- [263] E. Gallego, P. Teixidor, F.J. Roca, J.F. Perales, E. Gadea, Outdoor air 1,3-butadiene monitoring: Comparison of performance of Radiello® passive samplers and active multi-sorbent bed tubes, *Atmos. Environ.* 182 (2018) 9–16. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.03.022.
- [264] P. Pérez Ballesta, E. Grandesso, R.A. Field, A. Cabrerizo, Validation and modelling of a novel diffusive sampler for determining concentrations of volatile organic compounds in air, *Anal. Chim. Acta.* 908 (2016) 102–112. doi:10.1016/j.aca.2015.12.032.
- [265] F. Salim, T. Górecki, Theory and modelling approaches to passive sampling, *Environ. Sci. Process. Impacts.* 21 (2019) 1618–1641. doi:10.1039/c9em00215d.
- [266] USEPA, Method TO-13A: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography / Mass Spectrom, Compend. Methods Determ. Toxic Org. Compd. Ambient Air, Second Ed. (1999) 78.
- [267] A.C. Lewis, N. Carslaw, P.J. Marriott, R.M. Kinghorn, P. Morrison, A.L. Lee, K.D. Bartie, M.J. Pilling, A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres, *Nature.* 405 (2000) 778–781. doi:10.1038/35015540.
- [268] J. Hollender, F. Sandner, M. Möller, W. Dott, Sensitive indoor air monitoring of monoterpenes using different adsorbents and thermal desorption gas chromatography with mass-selective detection, *J. Chromatogr. A.* 962 (2002) 175–181. doi:10.1016/S0021-9673(02)00511-3.
- [269] Y.F. Wong, D.D. Yan, R.A. Shellie, D. Sciarrone, P.J. Marriott, Rapid Plant Volatiles Screening Using Headspace SPME and Person-Portable Gas Chromatography–Mass Spectrometry, *Chromatographia.* 82 (2019) 297–305. doi:10.1007/s10337-018-3605-2.
- [270] P. Markowicz, L. Larsson, Influence of relative humidity on VOC concentrations in indoor air, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 5772–5779. doi:10.1007/s11356-014-3678-x.
- [271] H. Byliński, J. Gębicki, J. Namieśnik, Evaluation of health hazard due to emission of volatile organic compounds from various processing units of wastewater treatment plant, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 16 (2019) 1712. doi:10.3390/ijerph16101712.
- [272] Y. Hu, L. Yao, Z. Cheng, Y. Wang, Long-term atmospheric visibility trends in megacities of China, India and the United States, *Environ. Res.* 159 (2017) 466–473. doi:10.1016/j.envres.2017.08.018.

- [273] M. Wang, W. Chen, L. Zhang, W. Qin, Y. Zhang, X. Zhang, X. Xie, Ozone pollution characteristics and sensitivity analysis using an observation-based model in Nanjing, Yangtze River Delta Region of China, *J. Environ. Sci. (China)*. 93 (2020) 13–22. doi:10.1016/j.jes.2020.02.027.
- [274] L. Li, Y. Chen, L. Zeng, M. Shao, S. Xie, W. Chen, S. Lu, Y. Wu, W. Cao, Biomass burning contribution to ambient volatile organic compounds (VOCs) in the chengdu-chongqing region (CCR), China, *Atmos. Environ.* 99 (2014) 403–410. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.09.067.
- [275] C.F. Ou-Yang, W.C. Liao, P.C. Wang, G.J. Fan, C.C. Hsiao, M.T. Chuang, C.C. Chang, N.H. Lin, J.L. Wang, Construction of a cryogen-free thermal desorption gas chromatographic system with off-the-shelf components for monitoring ambient volatile organic compounds, *J. Sep. Sci.* 39 (2016) 1489–1499. doi:10.1002/jssc.201501336.
- [276] J. Li, C. Zhai, J. Yu, R. Liu, Y. Li, L. Zeng, S. Xie, Spatiotemporal variations of ambient volatile organic compounds and their sources in Chongqing, a mountainous megacity in China, *Sci. Total Environ.* 627 (2018) 1442–1452. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.02.010.
- [277] M. Wang, L. Zeng, S. Lu, M. Shao, X. Liu, X. Yu, W. Chen, B. Yuan, Q. Zhang, M. Hu, Z. Zhang, Development and validation of a cryogen-free automatic gas chromatograph system (GC-MS/FID) for online measurements of volatile organic compounds, *Anal. Methods.* 6 (2014) 9424–9434. doi:10.1039/c4ay01855a.
- [278] R. Nasreddine, V. Person, C.A. Serra, C. Schoemaecker, S. Le Calvé, Portable novel micro-device for BTEX real-time monitoring: Assessment during a field campaign in a low consumption energy junior high school classroom, *Atmos. Environ.* 126 (2016) 211–217. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.11.005.
- [279] L.M.F. Barreira, G. Duporté, J. Parshintsev, K. Hartonen, M. Jussila, J. Aalto, J. Bäck, M. Kulmala, M.L. Riekola, Emissions of biogenic volatile organic compounds from the boreal forest floor and understory: A study by solid-phase microextraction and portable gas chromatography-mass spectrometry, *Boreal Environ. Res.* 22 (2017) 393–413.
- [280] R. Lam, C. Lennard, G. Kingsland, P. Johnstone, A. Symons, L. Wythes, J. Fewtrell, D. O'Brien, V. Spikmans, Rapid on-site identification of hazardous organic compounds at fire scenes using person-portable gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)—part 1: air sampling and analysis, *Forensic Sci. Res.* 5 (2019) 134–149. doi:10.1080/20961790.2019.1654205.
- [281] S.W. Harshman, M.H. Rubenstein, A. V. Qualley, M. Fan, B.A. Geier, R.L. Pitsch, G.M. Slusher, G.T. Hughes, V.L. Dershem, C.C. Grigsby, D.K. Ott, J.A. Martin, Evaluation of thermal desorption analysis on a portable GC-MS system, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 97 (2017) 247–263. doi:10.1080/03067319.2017.1301442.

- [282] J.D. Fair, W.F. Bailey, R.A. Felty, A.E. Gifford, B. Shultes, L.H. Volles, Quantitation by Portable Gas Chromatography: Mass Spectrometry of VOCs Associated with Vapor Intrusion, *Int. J. Anal. Chem.* 2010 (2010) 1–6. doi:10.1155/2010/278078.
- [283] S. Maji, G. Beig, R. Yadav, Winter VOCs and OVOCs measured with PTR-MS at an urban site of India: Role of emissions, meteorology and photochemical sources, *Environ. Pollut.* 258 (2020) 113651. doi:10.1016/j.envpol.2019.113651.
- [284] X.F. Huang, B. Zhang, S.Y. Xia, Y. Han, C. Wang, G.H. Yu, N. Feng, Sources of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in urban atmospheres in North and South China, *Environ. Pollut.* 261 (2020) 114152. doi:10.1016/j.envpol.2020.114152.
- [285] Z. Zhao, J. Dai, T. Wang, G. Niu, F. He, Y. Duan, Development of microwave plasma proton transfer reaction mass spectrometry (MWP-PTR-MS) for on-line monitoring of volatile organic compounds: Design, characterization and performance evaluation, *Talanta.* 208 (2020) 120468. doi:10.1016/j.talanta.2019.120468.
- [286] B. Languille, V. Gros, J.E. Petit, C. Honoré, A. Baudic, O. Perrussel, G. Foret, V. Michoud, F. Truong, N. Bonnaire, R. Sarda-Estève, M. Delmotte, A. Feron, F. Maisonneuve, C. Gaimoz, P. Formenti, S. Kotthaus, M. Haeffelin, O. Favez, Wood burning: A major source of Volatile Organic Compounds during wintertime in the Paris region, *Sci. Total Environ.* 711 (2020) 135055. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135055.
- [287] R.M. Healy, Q.F. Chen, J. Bennett, N.S. Karella, A multi-year study of VOC emissions at a chemical waste disposal facility using mobile APCI-MS and LPCI-MS instruments, *Environ. Pollut.* 232 (2018) 220–228. doi:10.1016/j.envpol.2017.09.035.
- [288] R.J. Bell, N.G. Davey, M. Martinsen, C. Collin-Hansen, E.T. Krogh, C.G. Gill, A field-portable membrane introduction mass spectrometer for real-time quantitation and spatial mapping of atmospheric and aqueous contaminants, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 26 (2015) 212–223. doi:10.1007/s13361-014-1028-3.
- [289] NRC, Exposure science in the 21st century: A vision and a strategy, 2012. doi:10.17226/13507.
- [290] K. Asante-Duah, Public Health Risk Assessment for Human Exposure to Chemicals, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2002.
- [291] USEPA, Guideline for Human Exposure Assessment, *Risk Assess. Forum.* (2019) 1–199.
- [292] USEPA, Science Policy Council Handbook: Risk characterization, (2000) 31.
- [293] USEPA, Assigning values to non-detected / non-quantified pesticide residues in human health food exposure assessments, (2000) 1–25.

- [294] EFSA, Overview of the procedures currently used at EFSA for the assessment of dietary exposure to different chemical substances, EFSA J. 9 (2011) 1–33. doi:10.2903/j.efsa.2011.2490.
- [295] COC, Committee on Carcinogenicity of Chemicals in Food , Consumer Products and the Environment The Use of Biomarkers in Carcinogenic Risk Assessment, (2013) 1–16. [https://www.google.com/search?q=Bonassi,+S.+&+Au,+William.\(2002\)+Biomarkers+in+molecular+epidemiology+studies+for+health+risk+prediction.+In+review++Mutation+Research.+511\(1\)+,\(p.+73-86\).&ie=utf-8&oe=utf-8](https://www.google.com/search?q=Bonassi,+S.+&+Au,+William.(2002)+Biomarkers+in+molecular+epidemiology+studies+for+health+risk+prediction.+In+review++Mutation+Research.+511(1)+,(p.+73-86).&ie=utf-8&oe=utf-8).
- [296] K. Asante-Duah, Chapter 6: Exposure assessment: Analysis of human intake of chemicals, in: B.J.A. and J.T. Trevors (Ed.), Public Heal. Risk Assess. Hum. Expo. to Chem., Kluwer Academic Publishers , The Netherlands, 2002: pp. 105–135.
- [297] L. Trabalón, L. Vilavert, J.L. Domingo, E. Pocurull, F. Borrull, M. Nadal, Human exposure to brominated flame retardants through the consumption of fish and shellfish in Tarragona County (Catalonia, Spain), Food Chem. Toxicol. 104 (2017) 48–56. doi:10.1016/j.fct.2016.11.022.
- [298] D. Wang, P. Wang, Y. Wang, W. Zhang, C. Zhu, H. Sun, J. Matsiko, Y. Zhu, Y. Li, W. Meng, Q. Zhang, G. Jiang, Temporal variations of PM 2.5 -bound organophosphate flame retardants in different microenvironments in Beijing, China, and implications for human exposure, Sci. Total Environ. 666 (2019) 226–234. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.02.076.
- [299] E.D. Schreder, N. Uding, M.J. La Guardia, Inhalation a significant exposure route for chlorinated organophosphate flame retardants, Chemosphere. 150 (2016) 499–504. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.11.084.
- [300] USEPA, Exposure Factors Handbook, (2011) 21–23.
- [301] USEPA, Guidelines for Exposure Assessment, Risk Assess. Forum. (1992) 1–139. doi:EPA/600/Z-92/001.
- [302] K.S. Crump, The linearized multistage model and the future of quantitative risk assessment, Hum. Exp. Toxicol. 15 (1996) 787–798.
- [303] USEPA, Guidelines for carcinogenic risk assessment, (2005) 1–166. doi:10.1126/science.202.4372.1105-b.
- [304] USEPA, Reference Dose (RfD): Description and Use in Health Risk Assessments | Integrated Risk Information System, (n.d.). <https://www.epa.gov/iris/reference-dose-rfd-description-and-use-health-risk-assessments#1.1> (accessed February 28, 2020).
- [305] USEPA, Benchmark Dose Technical Guidance/Risk Assessment Forum, (2012) 1–99. [http://www.epa.gov/raf/publications/pdfs/benchmark\\_dose\\_guidance.pdf](http://www.epa.gov/raf/publications/pdfs/benchmark_dose_guidance.pdf) %5Cnpapers3://publication/uuid/368C9919-510C-4DF4-8DB7-118B49D7F4CA.

- [306] C. Reche, M. Viana, X. Querol, C. Corcellas, D. Barceló, E. Eljarrat, Particle-phase concentrations and sources of legacy and novel flame retardants in outdoor and indoor environments across Spain, *Sci. Total Environ.* 649 (2019) 1541–1552. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.408.
- [307] W.J. Deng, N. Li, R. Wu, W.K.S. Richard, Z. Wang, W. Ho, Phosphorus flame retardants and Bisphenol A in indoor dust and PM 2.5 in kindergartens and primary schools in Hong Kong, *Environ. Pollut.* 235 (2018) 365–371. doi:10.1016/j.envpol.2017.12.093.
- [308] W.J. Deng, H.L. Zheng, A.K.Y. Tsui, X.W. Chen, Measurement and health risk assessment of PM2.5, flame retardants, carbonyls and black carbon in indoor and outdoor air in kindergartens in Hong Kong, *Environ. Int.* 96 (2016) 65–74. doi:10.1016/j.envint.2016.08.013.
- [309] J. Liu, Y. Wang, P.H. Li, Y.P. Shou, T. Li, M.M. Yang, L. Wang, J.J. Yue, X.L. Yi, L.Q. Guo, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at high mountain site in North China: Concentration, source and health risk assessment, *Aerosol Air Qual. Res.* 17 (2017) 2867–2877. doi:10.4209/AAQR.2017.08.0288.
- [310] M. Genisoglu, A. Sofuoğlu, P.B. Kurt-Karakus, A. Birgül, S.C. Sofuoğlu, Brominated flame retardants in a computer technical service: Indoor air gas phase, submicron (PM1) and coarse (PM10) particles, associated inhalation exposure, and settled dust, *Chemosphere.* 231 (2019) 216–224. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.05.077.
- [311] S. Froehner, M. MacEno, K.S. MacHado, M. Grube, Health risk assessment of inhabitants exposed to PAHs particulate matter in air, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 46 (2011) 817–823. doi:10.1080/10934529.2011.579843.
- [312] J.L. Sun, X. Jing, W.J. Chang, Z.X. Chen, H. Zeng, Cumulative health risk assessment of halogenated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matters in urban air, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 113 (2015) 31–37. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.11.024.
- [313] A. Masih, A.S. Lall, A. Taneja, R. Singhvi, Inhalation exposure and related health risks of BTEX in ambient air at different microenvironments of a terai zone in north India, *Atmos. Environ.* 147 (2016) 55–66. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.09.067.
- [314] E. Chalvatzaki, S.E. Chatoutsidou, H. Lehtomäki, S.M. Almeida, K. Eleftheriadis, O. Hänninen, M. Lazaridis, Characterization of human health risks from particulate air pollution in selected European cities, *Atmosphere (Basel).* 10 (2019) 1–16. doi:10.3390/ATMOS10020096.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

## **CAPÍTOL 2. OBJECTIU**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

El principal objectiu d'aquesta Tesi Doctoral és aprofundir en el coneixement sobre la presència de diversos grups de contaminants orgànics a l'atmosfera del Camp de Tarragona degut als tipus d'indústries de la zona. Per tant, inherentment l'objectiu és el desenvolupament i millora de diferents mètodes analítics per a la determinació de contaminants orgànics atmosfèrics i la seva aplicació en mostres d'aire exterior del Camp de Tarragona i així contribuir en l'avaluació de la qualitat de l'aire que ens envolta.

Per altra banda, un altre objectiu és avaluar l'exposició humana a aquests compostos químics mitjançant la ingestió no dietètica, és a dir, mitjançant la inhalació de l'aire exterior com a via d'exposició. A més a més, tenint en compte l'exposició humana també es caracteritzarà el risc que suposa per a la salut de la població veïna l'exposició a aquests contaminants.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

### **CAPÍTOL 3. PART EXPERIMENTAL, RESULTATS I DISCUSSIÓ**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

Els contaminants atmosfèrics, com s'ha anat comentant a la introducció d'aquesta Tesi Doctoral, inclouen una gran varietat de compostos orgànics. La majoria d'ells són d'origen antropogènic i la seva principal via d'entrada al medi global és a través de les emissions industrials. Degut a la seva elevada capacitat per ser transportats i la seva inevitable omnipresència, juntament amb els efectes adversos reconeguts d'alguns d'aquests contaminants orgànics sobre la salut humana i el medi ambient, fan que la preocupació sobre la qualitat de l'aire sigui cada cop més extensa i elevada. Així doncs, amb aquesta finalitat, és tot un repte dins de la comunitat científica el desenvolupament de mètodes analítics que siguin capaços d'analitzar aquests compostos a les concentracions en les quals es troben al medi atmosfèric i de lidiar amb els problemes i/o dificultats que presenten alguns compostos a l'hora de ser determinats, com per exemple, les diferències entre les propietats fisicoquímiques que presenten. A més a més, com s'ha comentat anteriorment, l'elevada presència d'aquests contaminants conduceix a una exposició inherent dels humans a ells i, per tant, d'uns riscs que s'han d'avaluar per tal de poder-los gestionar. De fet, l'exposició mitjançant la inhalació és una de les principals vies d'exposició dels humans als diferents contaminants volàtils i semivolàtils presents en l'ambient.

Així doncs, tenint en compte el que s'acaba de comentar i per tal d'aconseguir els objectius plantejats en aquesta Tesi Doctoral:

- Es desenvoluparan i/o adaptaran diversos mètodes analítics basats en la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-MS). Les tècniques d'extracció que s'empraran en aquests mètodes seran la desorció líquida o tèrmica (LD i TD, respectivament) o l'extracció amb líquids pressuritzats (PLE), depenent del tipus de mostra.
- S'utilitzaran diferents mètodes de mostreig actiu d'aire dependent del tipus de mostra a recollir (fase gasosa o particulada).
- Els mètodes analítics s'aplicaran tant a mostres recollides en zones industrials com en urbanes amb influència industrial.
- L'exposició humana mitjançant la inhalació d'aire exterior s'avaluarà per tots els compostos estudiats presents en la fase particulada de l'aire exterior, mentre que el risc per a la salut s'avaluarà per aquells compostos que disposin de la suficient informació toxicològica per poder realitzar els càlculs.

Aquesta Tesi Doctoral s'ha dut a terme als laboratoris del grup de recerca de "Cromatografia, aplicacions mediambientals (CROMA)" de la Universitat Rovira i Virgili, el qual té una àmplia experiència en la determinació de diferents contaminants orgànics presents en les mostres d'aire. Molts dels resultats d'aquesta Tesi Doctoral són part del projecte CTQ2017-84373-R del Ministeri d'Economia, Indústria i Competitivitat (MINECO), l'Agència Estatal d'Investigació (AEI) i el Fons Europeu de Desenvolupament Regional (FEDER).

Com ja s'ha comentat a la introducció, els principals motius que van encoratjar la realització d'aquesta Tesi Doctoral van ser, per una banda, l'elevada presència d'indústria química al Camp de Tarragona, sent una de les zones industrials químiques i petroquímiques més importants del sud d'Europa i de zona del Mediterrani. Aquesta ha sigut durant molts anys, i segueix sent, una de les principals causes de la creixent molèstia i preocupació per part de la població veïna pel que fa als efectes de les emissions industrials sobre la salut humana i el medi ambient, ja que moltes d'aquestes poblacions properes presencien bastants episodis de fortes olors durant tot l'any. A més a més, cal afegir-hi la manca d'informació i/o estudis en referència als nivells individualitzats dels diferents compostos orgànics volàtils o semivolàtils presents en l'atmosfera d'aquesta zona i de l'avaluació de l'exposició i els riscs que comporten pels éssers humans.

Aquest capítol inclou la part experimental, resultats i discussió dels diferents estudis realitzats durant la present tesi doctoral, focalitzada en l'estudi de la contaminació atmosfèrica, l'exposició i el risc per la població de la zona del Camp de Tarragona, mitjançant la determinació de diferents famílies de contaminants orgànics presents en l'aire exterior. Aquests resultats han estat publicats en diverses revistes científiques internacionals i es presenten en les següents seccions en format d'article científic en anglès. Aquestes seccions s'han organitzat en funció dels objectius esmentats anteriorment: la determinació de compostos orgànics volàtils en la fase gasosa de l'aire exterior (Secció 3.1) i la determinació de compostos semivolàtils presents en la matèria particulada de l'aire exterior i l'avaluació de l'exposició i el risc pels humans (Secció 3.2). Cada secció consta d'una breu introducció que estableix el context de la investigació i d'una discussió dels resultats més destacats. A l'annex II es presenta un llistat de les publicacions derivades de la present Tesi Doctoral.

La primera secció se centra en la determinació de diferents compostos orgànics volàtils, i en especial l'1,3-butadiè, presents en la fase gasosa d'atmosferes urbanes properes a zones industrials. Els dos estudis presentats es basen en el mostreig actiu mitjançant l'enriquiment en tubs reblerts d'adsorbents sòlids seguit de desorció líquida

(LD) o desorció tèrmica (TD), depenent del cas. En ambdós treballs es va utilitzar la GC-MS com a tècnica de determinació. En els dos casos es presenten estratègies per afrontar les problemàtiques derivades en la seva anàlisi, com per exemple la humitat relativa ambiental a l'hora de prendre la mostra.

En la segona secció es presenta el desenvolupament i optimització de diferents mètodes analítics per a la determinació de diverses famílies de compostos orgànics semivolàtils, com per exemple: diversos additius de plàstic, èsters de l'àcid ftàlic (ftalats), èsters de l'àcid fosfòric (organofosfats), derivats de la benztriazola, benzotiazola i benzosulfonamida, entre d'altres, presents en la PM<sub>10</sub> de l'aire exterior. En tots els estudis les mostres van ser preses mitjançant un mostrejador actiu d'alt volum i analitzades fent servir la tècnica d'extracció amb líquids pressuritzats (PLE) seguida de la seva determinació per GC-MS. Aquests mètodes es van aplicar a mostres de PM<sub>10</sub> preses en una zona industrial (Port de Tarragona) i una zona urbana influenciada per les indústries properes (Constantí). Amb els resultats obtinguts es va estimar l'exposició humana a aquests contaminants a través de la inhalació i es va avaluar el risc que presentaven per a la salut humana. Aquesta caracterització del risc es va poder realitzar per aquells compostos dels quals es disposava de suficient informació toxicologia per poder realitzar els càlculs pertinents.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

**3.1. Compostos orgànics volàtils presents en la  
fase gasosa del aire exterior**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

A causa de la seva elevada presència en l'atmosfera i dels seus efectes adversos sobre el medi ambient i la salut dels éssers humans, els VOCs són un dels grups més estudiats d'entre els diferents contaminants atmosfèrics. Tal com s'ha comentat anteriorment, aquest grup de compostos inclou un centenar de compostos orgànics els quals presenten una àmplia gamma de característiques fisicoquímiques diferents, per tant, són necessaris mètodes analítics que permetin la seva determinació simultània. A més a més, s'ha de tenir en compte també, les baixes concentracions en què es troben aquests contaminants, i per tant, aquests mètodes han de ser també prou sensibles per poder-los detectar i/o quantificar. Durant les últimes dècades, els mètodes més utilitzats pel mostreig i extracció dels VOCs presents en l'aire són els que es basen en el seu enriquiment en adsorbents sòlids i posterior desorció líquida (LD) o tèrmica (TD) [1–3]. Aquesta tècnica, a part de ser fàcil i senzilla per part de l'operador, permet el mostreig i preconcentració dels anàlits en una sola etapa. Si és seguida de la tècnica de desorció tèrmica, proporciona una sensibilitat més gran, ja que la mostra no es dilueix i implica una mínima manipulació de la mostra fent més ràpida l'anàlisi i evitant així l'ús de dissolvents orgànics. És per això que, com ja s'ha comentat a la introducció, molts dels mètodes oficials utilitzats per a la determinació de VOCs es basen en aquesta tècnica [4–7].

Així doncs, seguint amb la línia de recerca iniciada pel nostre grup sobre la contaminació atmosfèrica, aquesta secció se centra en l'avaluació i millora de diferents mètodes analítics basats en l'enriquiment en adsorbents sòlids per determinar els VOCs presents en l'aire de zones industrials o zones urbanes influenciades industrialment, així com la incorporació d'un nou compost a la llista dels compostos objectiu inicial, l'1,3-butadiè, àmpliament utilitzat en la indústria química, i per tant també en un dels complexos de la zona estudiada, i que presenta una elevada toxicitat i està classificat com a cancerigen per la USEPA [8].

El primer treball va sorgir arran de l'ús d'un nou tipus de tubs de TD reblerts d'adsorbents basats en dos tipus de carbons grafitzats i un tamís molecular de carbó (Carbotrap B/Carbopack X/Carboxen 569). Tenint en compte l'experiència prèvia i les discrepàncies observades a la bibliografia sobre si els afecta o no la humitat i de quina manera, es va adaptar un mètode basat en TD-GC-MS [9] i va ser aplicat a mostres reals del Camp de Tarragona preses en diferents zones horàries del dia. Es va observar que utilitzant aquest tipus de tubs en el mostreig els resultats variaven dependent del percentatge d'humitat relativa (%HR) present a l'hora de la presa de mostra [10,11]. Per tant, es va realitzar l'estudi fent servir dos tipus de tubs amb diferents llits multi-adsorbents: (1) els tubs de Tenax TA/Carbograph 1TD fets servir anteriorment en diversos mètodes del nostre grup de recerca [1,12] i (2) els tubs de Carbotrap B/Carbopack

X/Carboxen 569 utilitzats a la bibliografia [9], per tal d'observar com afectava la %HR depenent de les característiques de cada material. Es van provar diferents estratègies per tal de solucionar la problemàtica de la humitat ambiental i finalment, es van aplicar aquests dos mètodes optimitzats i validats a mostres preses en zones urbanes i industrials amb un alt contingut de %HR per tal d'observar l'eficàcia de la proposta plantejada.

El segon treball presentat es basa en l'estudi de diferents estratègies pel mostreig actiu i la subseqüent determinació de l'1,3-butadiè mitjançant la tècnica de GC-MS. Degut a que aquest compost és molt volàtil i altament reactiu [3,13], es necessiten adsorbents amb una alta capacitat d'adsorció, com seria el cas del carbó vegetal activat [1]. Tot i això, aquest tipus d'adsorbent no es pot desorbir tèrmicament, i per tant, l'ús de la LD és necessària. Els tubs multi-adsorbents de carbó fets servir en l'anterior estudi també presenten una alta capacitat de retenció, ja que consten de dos tipus de carbons grafititzats i d'un tamís molecular de carbó. Així doncs, ja que els mètodes de LD i TD es basen en processos físics i químics força diferents i presenten també, diferents avantatges i/o inconvenients, va ser important estudiar com aquests mètodes analítics poden afectar a la precisió i l'exactitud de les emissions globals d'1,3-butadiè estimades. Per tant, en aquest treball es van comparar un mètode de LD basat en el mètode estàndard europeu EN 14662-2 [14] que utilitza carbó vegetal activat com a adsorbent d'enriquiment i disulfur de carboni com a solvent d'extracció i el mètode de TD utilitzat en l'anterior treball i basat en el mètode estàndard europeu EN 14662-1 [7] i el mètode USEPA TO - 17 [4]. Es va prestar especial atenció en l'optimització del procés de mostreig mitjançant l'estudi del volum de mostra, així com en l'estabilitat de l'1,3-butadiè un cop està dins del tub de mostreig i l'efecte de la humitat ambiental. Finalment, el mètode desenvolupat va ser aplicat per determinar les concentracions d'1,3-butadiè en diferents mostres preses dins d'una planta de producció d'1,3-butadiè i a tres localitzacions urbanes properes a aquesta planta.

Els resultats obtinguts en el primer estudi van ser publicats a la revista científica *Science of the Total Environment* 599-600 (2017) 1718-1727. El segon estudi va ser publicat per la revista científica *Atmospheric Environment* 176 (2018) 21-29 i va ser realitzat amb la col·laboració de l'antic Centre Tecnològic de la Química de Catalunya situat a Tarragona, posteriorment integrat a Eurecat.

## REFERÈNCIES

- [1] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile

- organic compounds in ambient air, *Talanta.* 82 (2010) 719–727.  
doi:10.1016/j.talanta.2010.05.038.
- [2] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 347–361. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2008.10.009>.
- [3] B.H. Czader, B. Rappenglück, Modeling of 1,3-butadiene in urban and industrial areas, *Atmos. Environ.* 102 (2015) 30–42. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.11.039.
- [4] USEPA, Compendium Method TO-17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, Center for Environmental Research Information, (1999).
- [5] NIOSH, Manual of Analytical Methods. Method 2549, (1996).
- [6] ASTM, Standard Practice for Selection of Sorbents and Pumped Sampling/Thermal Desorption Analysis Procedures for Volatile Organic Compounds in Air, Method AST (1997).
- [7] U.-E. 14662-1, Ambient air quality - Standard method for measurement of benzene concentrations - Part 1: Pumped sampling followed by thermal desorption and gas chromatography, UNE-EN 14662-1, 2006.
- [8] Environmental Protection Agency, EPA Hazard Summary: 1,3-Butadiene, (2009) 1–4.
- [9] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, Comparative study of the adsorption performance of an active multi-sorbent bed tube (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Radiello® diffusive sampler for the analysis of VOCs, *Talanta.* 85 (2011) 662–672. doi:10.1016/j.talanta.2011.04.043.
- [10] S.A. Idris, C. Robertson, M.A. Morris, L.T. Gibson, A comparative study of selected sorbents for sampling of aromatic VOCs from indoor air, *Anal. Methods.* 2 (2010) 1803–1809. doi:10.1039/c0ay00418a.
- [11] A. Kumar, I. Víden, Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air, *Environ. Monit. Assess.* 131 (2007) 301–321. doi:10.1007/s10661-006-9477-1.
- [12] N. Ramirez, R.M. Marce, F. Borrull, Determination of volatile organic compounds in industrial wastewater plant air emissions by multi-sorbent adsorption and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry., *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 91 (2011) 911–928. doi:10.1080/03067310903584073.
- [13] K. Sakurai, Y. Miyake, T. Amagai, Reliable passive-sampling method for determining outdoor 1,3-butadiene concentrations in air, *Atmos. Environ.* 80 (2013) 198–203. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.07.039.
- [14] U.-E. 14662-2, Ambient air quality - Standard method for measurement of benzene concentrations - Part 2 : Pumped sampling followed by solvent desorption and gas chromatography, (2006) 32–34.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

*3.1.1. New approach to resolve the humidity problem in VOC determination in outdoor air samples using solid adsorbents tubes followed by TD-GC-MS*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

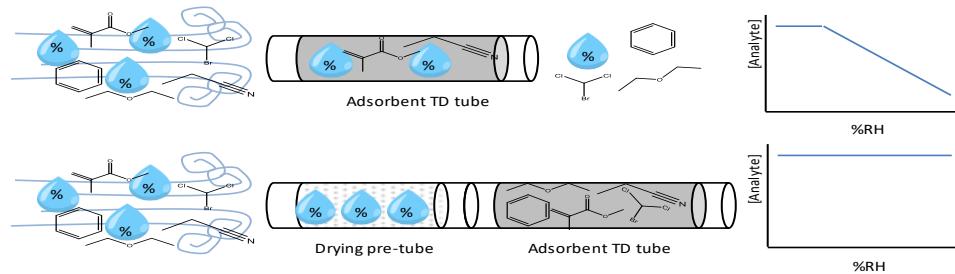
**NEW APPROACH TO RESOLVE THE HUMIDITY PROBLEM IN VOC  
DETERMINATION IN OUTDOOR AIR SAMPLES USING SOLID ADSORBENT TUBES  
FOLLOWED BY TD-GC-MS**

Alba Maceira<sup>a</sup>, Laura Vallejos<sup>a,b</sup>, Francesc Borrell<sup>a,b</sup>, Rosa Maria Marcé<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry, Campus Sescelades,  
Faculty of Chemistry, Universitat Rovira i Virgili, Marcel·lí Domingo s/n,  
43007 Tarragona, Spain

<sup>b</sup> Centre Tecnològic de la Química, Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona, Spain

### Abstract



This study describes the humidity effect in the sampling process by adsorbent tubes followed by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS) for the determination of volatile organic compounds (VOCs) in air samples and evaluates possible solutions to this problem. Two multi-sorbent bed tubes, Tenax TA/Carbograph 1TD and Carbotrap B/Carbopack X/Carboxen 569, were tested in order to evaluate their behaviour in the presence of environmental humidity. Humidity problems were demonstrated with carbon-based tubes, while Tenax-based tubes did not display any influence. Silica gel, a molecular sieve and  $\text{CaCl}_2$  were tried out as materials for drying tube to remove air humidity, placed prior to the sampling tube to prevent water from entering. The pre-tubes filled with 0.5 g of  $\text{CaCl}_2$  showed the best results with respect to their blanks, the analytes recoveries and their ability to remove ambient humidity. To avoid the possible agglomeration of  $\text{CaCl}_2$  during the sampling process in high relative humidity atmospheres, 0.1 g of diatomaceous earth were mixed with the desiccant agent. The applicability of the  $\text{CaCl}_2$  pre-tube as drying agent prior to Carbotrap B/Carbopack X/Carboxen 569 tubes was tested in urban and industrial locations with samplings of air at high relative humidity. In addition, the results were compared with those obtained using Tenax TA/Carbograph 1TD tubes.

**Keywords:** Thermal desorption, Humidity, Desiccant materials, Gas chromatography, Solid adsorbent tubes, Volatile organic compounds.

## 1. Introduction

Anthropogenic and biogenic volatile organic compounds (VOCs) are present as trace-levels gases in the atmosphere and they represent a potential threat to human health, animals and vegetation, even at low concentration levels (Cetin et al., 2003; Ras-Mallorquí et al., 2007). European Directive 2008/50/EC recommends the measurement of some VOCs but only regulates the immission level of benzene to  $5 \mu\text{g m}^{-3}$  as an annual average. Some of the effects originated from the photochemical reactivity of some of these compounds are well known, e.g. the formation of photochemical smog or the participation in the greenhouse effect, among others (Ras-Mallorquí et al., 2007).

The concentrations of these VOCs in the atmosphere, even near industries, are relatively low. Therefore, a preconcentration step is required prior the analysis by gas chromatography (GC). Reliable sampling methods based on bags and canisters are applied to collect samples in environmental analysis. However, numerous restrictions have been identified, such as handling difficulty, irreversibly adsorption of polar and heavy compounds in the walls and reaction of VOCs with other air components inside the canister or bag, and the need for an additional preconcentration step prior to GC analysis, among others, (Harper, 2000; Kumar and Víden, 2007). An alternative to sampling atmospheric VOCs is the retention into solid adsorbent technique, in passive or active sampling mode. These systems

enable versatility due to the wide range of solid adsorbents commercially available, simple handling compared to canisters and selective trapping and the enrichment of the compounds during the sampling (Kumar and Víden, 2007). In active sampling mode, higher sampling volumes with less time and higher sensitivity are usually achieved compared to the passive solid adsorbent sampling technique. To extract the trapped compounds in the solid adsorbent, liquid desorption (LD) or thermal desorption (TD) can be used prior to GC analysis. Comparing both, TD offers the enrichment and subsequent desorption of the compounds in a single step without handling, thus avoiding analyte losses and possible contamination. In addition, the TD technique permits the compounds to enter fully into the chromatographic system and, thus, low limits of detection are achieved, whereas, in the LD technique only an aliquot of the extract is injected. However, when working with LD, adsorbents with a higher capacity are required to enable sampling of higher volumes and periods of time to counteract the dilution factor (Wong et al., 2013). Generally, for this technique, around 1,000 L of air is sampled with flow-rates about  $700 \text{ mL min}^{-1}$  during 24 h (Ramírez et al., 2012). In contrast, the TD technique is more suitable for lower sampling volumes and adsorbents with lower capacity are used, thus obtaining real-time concentrations. In this case, volumes of 1 to 20 L are usually sampled with flow-rates about  $100 \text{ mL min}^{-1}$  during short time periods, from minutes to a few hours (Ramírez et al., 2010; Ras et al., 2009a).

As mentioned above, there is a wide variety of commercial adsorbents that can be used with the TD technique. These adsorbents have different chemical structures, surfaces and porous structure in order to obtain specific intrinsic properties to retain different ranges of compounds. Some parameters, such as superficial area, thermal stability, hydrophobicity and the possible formation of artifacts, among others, play an important role in the adsorbent's capacity and in the breakthrough volumes of the analytes in the solid adsorbent. To be able to retain a wide range of VOCs, a suitable choice of the adsorbent or combination of different types of adsorbents is required. Nowadays, the TD technique and these multi-sorbent bed tubes have gained popularity and are used in various official methods to determine VOCs in outdoor and indoor airs (eg. EPA TO-17 USEPA, 1999, method 2549 NIOSH, 1996 and method D-6196-97 ASTM, 1997).

Apart from the complexity of air samples, some authors have reported that the main disadvantages of the enrichment onto solid adsorbents are related to the problems that may arise when atmospheres with high relative humidity are sampled (40-90%), making their analysis difficult (Idris et al., 2010; Ciccioli et al., 1992; Helmig and Vierling, 1995; Karbiwnyk et al., 2002; Kumar and Víden, 2007; Sampaolo et al., 1999; Woolfenden, 1997). Depending on the type of adsorbents used, environmental water vapour can modify and reduce the adsorption capacity of these adsorbents by competing for the active sites with the target compounds to be retained

during sampling procedure. Therefore, breakthrough volumes of the target compounds can also be affected by the presence of humidity during the sampling (Helmig and Vierling, 1995). Moreover, water vapour may hydrolyse and chemically transform various analytes during the sampling or the analysis as well. Several authors have reported these problems in different types of adsorbents, with those based on porous polymers and graphitized carbons being less affected (Dutaur et al., 1998; Wong et al., 2013) than those based on carbon molecular sieves (Ciccioli et al., 1992; MDHS, 1992) due to their hydrophobicity. However, some studies do not mention any significant problems associated with the humidity in any kind of adsorbents used (Brown et al., 2014; Gallego et al., 2010; Idris et al., 2010; Sampaolo et al., 1999). Apart from the sampling problems mentioned, humidity can also cause several analytical problems. In TD, cryogenic methods are used and water may cause problems of ice accumulation in the cryogenic trap during the preconcentration step. A large amount of water can also cause changes in retention times and the detection of the organic compounds. In recent years, several authors have investigated possible approaches to resolve these problems. Specifically, some authors (Helmig, 1996, Dutaur et al., 1998; Ciccioli et al., 1992, Karbiwnyk et al., 2002 and Kumar and Víden, 2007) reported and summarised various strategies to achieve a reduction of water entering to the adsorbent TD tubes and to the chromatographic system. For example, using an in-home desorption unit for U-shaped traps,

which led to the condensation of the water in the empty zone of the trap (Ciccioli et al., 1992), drying the flow through a trap containing a desiccant material prior to the chromatographic system (Helmig and Vierling, 1995; Kumar and Víden, 2007) or heating slightly the adsorbent TD tubes during the sampling (Karbwnyk et al., 2002), among others.

In the present study, two different types of multi-sorbent bed tubes (Tenax TA/Carbograph 1TD and Carbotrap B/Carbopack X/Carboxen 569) were evaluated for their behaviour when several polar and non-polar VOCs with a wide range of carbon number are determined in air matrices with different relative humidity content. Tenax TA/Carbograph 1TD adsorbent tubes (TC tubes) are one of the most commonly used type of multi-sorbent beds for the determination of a wide range of VOCs, up to more than 90 compounds (Ramírez et al., 2011; Woolfenden, 1997). This material combination is suitable for sampling medium to high boiling compounds ( $C_{5/6}$  to  $C_{30}$ ) (Markes International Ltd, 2014). Meanwhile, Carbotrap B/Carbopack X/Carboxen 569 tubes (CCC tubes) have a higher surface area than TC tubes, thus their adsorption capacity is greater and low boiling compounds can be retained onto them (Kim and Kim, 2015). Comparing both types of tubes, CCC tubes present better blanks because these materials exhibit minimal inherent artifact levels (Kumar and Víden, 2007) and the intrinsic amount of some target compounds is lower than 0.1 ng, as indicated by the manufacturer (Markes International Ltd, 2014).

Therefore, this kind of tubes allows lower instrumental limits of detection and lower method limits of detection to be achieved, due to their capacity, as the air volume sampled can be higher. Meanwhile, TC tubes present some artifact levels and an inherent amount of various analyzed compounds below 1 ng (e.g. benzene and toluene) (Harper, 1994; Helmig, 1996; Wong et al., 2013). However, as indicated by the manufacturer, these type of tubes are more hydrophobic than CCC tubes and prevent water from entering them, thereby preventing potential humidity problems (Markes International Ltd, 2014).

## 2. Experimental part

### 2.1. Reagents and standards

The standards of the 90 VOCs studied (Table 1) include two different standard commercial mixtures at a concentration of 2,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  in methanol (SS 502/524 Volatile Organics Calibration Mix and EPA 524.2 Revision 4 Mix both supplied by Supelco, Bellefonte, USA) and individual solutions of i-pentane, 1-pentene, 2-pentene (50% cis/trans mixture), isoprene, i-hexene, n-hexane, i-octane, n-heptane, n-octane, 1,4-dioxane (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), 2-ethyltoluene, 3-ethyltoluene, 4-ethyltoluene, 1,2-diethyltoluene, 1,3-diethyltoluene, 1,4-diethyltoluene (Fluka, Buchs, Switzerland), 1-methyl-naphthalene and 2-methyl-naphthalene (Riedel-deHaën, Seelze, Germany) were prepared in methanol at concentrations of 2,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  and stored at 4°C. A working mixture solution of all the

**Table 1.** Target compounds, their retention times ( $t_R$ ) and quantifier and qualifier ions. Reproducibility, expressed as relative standard deviation (%RSD) for the analysis of 2.5 ng of VOCs standard (n=5), method's detection limits (MDL) and method's quantification limits (MQL) for both methods.

No.	Compound	$t_R$ (min.)	Quant. ion	Qualifier ions	TC tubes method <sup>a</sup>			CCC tubes method <sup>b</sup>		
					MDL (ng m <sup>-3</sup> )	MQL (ng m <sup>-3</sup> )	Reproducibility (%RSD)	MDL (ng m <sup>-3</sup> )	MQL (ng m <sup>-3</sup> )	Reproducibility (%RSD)
1	i-Pentane	5.50	41	43(105%) 42(89%) 57(89%)	42	167	6	42	167	11
2	1-Pentene	5.75	55	70(74%) 41(55%)	83	333	7	42	167	8
3	n-Pentane	5.89	43	42(59%) 41(51%) 57(20%)	83	333	6	42	167	9
4	Ethyl ether	5.98	59	74(80%) 45(57%)	42	167	19	17	42	9
5	2-trans-Pentene	6.05	55	70(50%) 42(27%) 39(27%)	42	83	20	4	17	8
6	Isoprene	6.10	67	68(68%) 53(55%) 40(20%)	17	83	21	2	8	6
7	2-cis-Pentene	6.20	55	70(53%) 42(29%) 39(26%)	83	333	22	17	83	10
8	1,1-Dichloroethylene	6.31	61	96(89%) 40(67%) 98(66%)	42	83	15	42	167	14
9	Acrylonitrile	6.35	53	52(84%) 51(37%)	8	42	10	2	8	22
10	Allyl Chloride	6.60	41	39(77%) 76(58%) 78(16%)	42	167	15	17	42	12
11	Carbon disulfide	6.83	76	44(11%) 78(11%)	42	83	18	17	42	23
12	trans-1,2-Dichloroethylene	7.32	61	96(96%) 98(70%) 60(50%)	42	83	13	4	17	14
13	tert-Butyl methyl ether	7.39	73	43(27%) 57(18%) 41(16%)	42	167	17	4	17	13
14	Propionitrile	7.60	54	52(21%) 51(15%) 51(15%)	8	42	7	17	83	20
15	1,1-Dichloroethane	7.69	63	65(36%) 83(20%) 85(10%)	42	83	11	17	83	12
16	1-Hexene	8.00	56	41(91%) 55(67%)	83	333	18	17	42	13
17	n-Hexane	8.24	57	43(55%) 56(51%) 42(29%)	167	417	18	17	42	20
18	Methacrylonitrile	8.26	67	52(51%) 40(42%) 66(37%)	42	83	8	17	42	9
19	cis-1,2-Dichloroethylene	8.56	96	61(96%) 98(64%) 63(34%)	42	83	9	4	17	11
20	Methyl acrylate	8.70	55	85(26%) 58(10%) 42(10%)	42	83	7	2	8	10
21	2,2-Dichloropropane	8.80	77	79(35%) 97(23%)	83	167	11	17	42	16
22	Chloroform	8.85	83	85(65%) 87(10%)	8	42	8	4	17	10
23	Bromochloromethane	8.86	130	128(76%) 93(29%)	42	83	10	42	167	17
24	Tetrahydrofuran	9.22	42	71(60%) 72(60%) 41(56%)	42	83	7	17	42	7
25	1,1,1-Trichloroethane	9.87	97	99(63%) 61(31%) 119(17%)	42	83	11	17	42	9
26	1,2-Dichloroethane	9.94	62	64(35%) 49(23%) 63(18%)	42	83	21	17	42	7

**Table 1.** (Continued)

No.	Compound	<i>t</i> <sub>r</sub> (min.)	Quant. ion	Qualifier ions	TC tubes method <sup>a</sup>			CCC tubes method <sup>b</sup>			
					MDL (ng m <sup>-3</sup> )	MQL (ng m <sup>-3</sup> )	Reproducibility (%RSD)	MDL (ng m <sup>-3</sup> )	MQL (ng m <sup>-3</sup> )	Reproducibility (%RSD)	
27	1-Chlorobutane	9.94	56	41(47%) 43(19%) 39(12%)	17	83	15	17	42	10	
28	1,1-Dichloropropene	10.21	75	110(46%) 39(36%) 112(31%)	42	83	9	17	42	9	
29	Benzene	10.47	78	77(22%) 51(13%) 52(12%)	83	333	16	17	42	6	
30	Carbon tetrachloride	10.47	117	119(95%) 121(30%) 82(18%)	42	83	10	17	42	16	
31	Chloroacetonitrile	10.68	75	48(48%) 77(44%) 40(25%)	42	83	10	17	83	9	
32	i-Octane	11.26	57	56(32%) 41(22%) 99(8%)	42	83	14	4	17	8	
33	n-Heptane	11.63	71	57(117%) 56(32%)	167	333	15	2	8	13	
34	1,2-Dichloropropane	11.71	63	62(73%) 65(32%)	8	42	8	4	17	8	
35	Trichloroethene	11.75	130	132(95%) 95(77%) 97(51%)	42	83	10	2	8	8	
36	Dibromomethane	11.84	174	93(57%) 172(55%) 176(53%)	42	83	10	2	8	9	
37	1,4-Dioxane	11.95	88	58(70%) 43(25%)	167	417	23	17	42	10	
38	Bromodichloromethane	11.99	83	85(65%) 129(14%) 47(13%)	42	83	8	17	42	10	
39	Methyl methacrylate	12.04	69	41(97%) 100(52%) 39(49%)	17	83	10	17	42	10	
40	cis-1,3-Dichloropropene	13.21	75	77(32%) 39(39%) 110(29%)	42	83	9	4	17	12	
41	trans-1,3-Dichloropropene	14.09	75	110(32%) 77(32%) 39(31%)	83	167	9	4	17	4	
42	Toluene	14.34	91	92(60%) 65(9%) 63(6%)	83	333	8	17	42	10	
43	1,1,2-Trichloroethane	14.38	97	83(73%) 99(63%) 85(48%)	42	83	8	17	42	8	
44	Ethyl methacrylate	14.72	69	41(55%) 39(27%) 9(25%)	42	83	6	17	42	12	
45	1,3-Dichloropropane	14.87	76	41(43%) 78(33%) 39(15%)	42	83	8	17	42	8	
46	n-Octane	15.30	85	57(67%) 71(60%)	83	333	13	4	17	11	
47	Dibromochloromethane	15.39	129	127(77%) 131(25%) 79(9%)	42	83	9	4	17	10	
48	1,2-Dibromomethane	15.84	107	109(95%) 188(6%) 93(5%)	42	83	9	4	17	13	
49	Tetrachloroethene	15.97	166	164(77%) 131(55%)	42	83	10	2	4	14	
50	Chlorobenzene	17.31	112	77(42%) 114(33%)	42	83	9	2	4	10	
51	1,1,1,2-Tetrachloroethane	17.35	131	133(94%) 117(63%)	42	83	8	2	8	9	
52	Ethylbenzene	17.78	91	119(61%)	106(35%)	17	83	10	2	4	9

Table 1. (Continued)

No.	Compound	$t_{\text{R}}$ (min.)	Quant. ion	Qualifiers ions	TC tubes method <sup>a</sup>			CCC tubes method <sup>b</sup>		
					MQL(ng m <sup>-3</sup> )	MQL(ng m <sup>-3</sup> )	Reproducibility (%RSD)	MQL(ng m <sup>-3</sup> )	MQL(ng m <sup>-3</sup> )	Reproducibility (%RSD)
53, 54	m,p-Xylene	18.06	91	106(56%) 105(24%) 77(11%)	42	167	14	2	4	9
55	Bromoform	18.75	173	171(50%) 175(48%) 93(14%)	42	83	8	4	17	11
56	Styrene	18.84	104	103(46%) 78(35%)	42	83	10	2	8	11
57	o-Xylene	18.93	91	106(53%) 105(20%) 77(11%)	42	83	8	2	4	9
58	1,1,2,2-Tetrachloroethane	19.42	83	85(65%) 95(11%) 111(14%)	42	83	7	4	17	9
59	1,2,3-Trichloropropane	19.69	75	110(45%) 77(32%) 111(28%)	42	83	7	4	17	8
60	trans-1,4-Dichloro-2-butene	19.82	75	89(57%) 53(55%) 88(42%)	83	167	10	41	167	21
61	Isopropylbenzene	19.90	105	120(29%) 77(12%) 79(10%)	4	17	8	1	2	9
62	Bromobenzene	20.33	156	158(98%) 77(89%) 51(20%)	42	83	9	4	17	10
63	n-Propylbenzene	20.84	91	120(28%)	42	83	8	1	2	7
64	2-Chlorotoluene	20.91	126	89(34%) 128(31%)	42	83	8	2	8	9
65	4-Chlorotoluene	21.04	91	126(36%) 125(13%)	8	42	9	2	8	8
66	3-Ethyltoluene	21.05	120	79(25%) 103(19%) 65(16%)	42	83	14	2	8	10
67	4-Ethyltoluene	21.10	120	79(21%) 103(17%) 65(14%)	42	83	23	2	8	8
68	1,3,5-Trimethylbenzene	21.24	105	120(55%) 119(14%) 77(10%)	8	42	7	2	8	9
69	Pentachloroethane	21.60	167	165(77%) 117(72%)	42	83	7	4	17	11
70	2-Ethyltoluene	21.61	105	120(38%) 91(11%) 77(8%)	42	83	15	2	4	9
71	tert-Butylbenzene	21.92	119	91(56%) 134(55%)	4	17	8	2	8	9
72	1,2,4-Trimethylbenzene	21.97	105	120(57%)	42	83	8	2	4	9
73	1,3-Dichlorobenzene	22.38	146	148(62%) 111(30%)	4	17	9	2	8	10
74	sec-Butylbenzene	22.39	105	134(20%)	4	17	9	1	2	8
75	1,4-Dichlorobenzene	22.52	146	148(64%) 111(29%)	4	17	8	2	4	10
76	p-Isopropyltoluene	22.65	119	134(30%) 91(20%)	8	42	9	1	2	10
77	1,2,3-Trimethylbenzene	22.74	105	120(50%) 77(10%) 91(8%)	42	83	15	2	4	8
78	1,2-Dichlorobenzene	23.11	146	148(64%) 111(32%) 75(17%)	4	17	8	2	4	9
79	1,3-Diethylbenzene	23.19	119	105(95%) 134(53%) 91(20%)	42	83	17	2	4	10

**Table 1.** (Continued)

No.	Compound	$t_R$ (min.)	Quant. ion	Qualifier ions	TC tubes method <sup>a</sup>			CCC tubes method <sup>b</sup>		
					MDL (ng m <sup>-3</sup> )	MQL (ng m <sup>-3</sup> )	Reproducibility (%RSD)	MDL (ng m <sup>-3</sup> )	MQL (ng m <sup>-3</sup> )	Reproducibility (%RSD)
80	1,4-Diethylbenzene	23.35	119	120(10%) 117(8%)	8	42	16	4	8	10
81	n-Butylbenzene	23.36	92	65(20%) 39(12%)	4	17	8	4	8	10
82	1,2-Diethylbenzene	23.52	105	119(98%) 134(62%) 91(25%)	42	83	16	4	8	8
83	Hexachloroethane	24.00	201	117(74%) 119(72%)	42	83	7	8	42	14
84	1,2-Dibromo-3-chloropropane	24.08	157	155(73%) 75(48%) 159(24%)	42	83	11	4	17	16
85	Nitrobenzene	24.17	77	123(69%) 51(38%) 93(15%)	42	83	16	4	83	4
86	Naphthalene	26.03	128	127(13%) 129(11%) 126(7%)	42	83	10	2	8	11
87	Hexachlorobutadiene	26.37	225	223(64%) 227(64%)	8	42	9	2	4	10
88	1,2,3-Trichlorobenzene	26.47	180	182(95%) 184(32%)	4	17	10	2	4	11
89	2-Methylnaphthalene	27.85	142	141(85%) 115(25%) 63(8%)	8	42	20	2	8	11
90	1-Methylnaphthalene	28.19	142	141(85%) 115(30%) 63(8%)	8	17	18	2	8	9

<sup>a</sup> MDLs and MQLs calculated for 2.64 L of sample.

<sup>b</sup> MDLs and MQLs calculated for 6 L of sample.

compound at 100 µg mL<sup>-1</sup> was prepared in methanol and stored at 4°C. More diluted standard level solutions were prepared in methanol on the day of use. Methanol was GC grade with purity >99.9% from J.T. Baker (Teugseweg, Deventer, Netherlands).

Nitrogen gas used for conditioning the adsorbent tubes and helium gas utilized for the calibration and chromatographic analysis, both with a purity of 99.999% were supplied by Carburos Metálicos (El Morell, Tarragona, Spain).

The desiccant materials evaluated in in-house drying pre-tubes were as follows: silica gel, anhydrous calcium chloride and a molecular sieve, all purchased from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Diatomaceous earth (Thermo Scientific, Barcelona, Spain) was also used as dispersing agent in the drying pre-tubes.

## 2.2. Adsorbent TD tubes

The stainless-steel adsorbent tubes for TD (Markes International Limited, Llantrisant, UK, length 89 mm x 6.4 mm o.d. x 5 mm i.d.) tested in this study were as follows: (i) a multi-sorbent bed of about 350 mg of a porous polymer, Tenax TA 35/60 mesh, and graphitized carbon black (GCB), Carbograph 1TD 40/60 mesh (TC tubes); (ii) a multi-sorbent bed of about 260 mg of two GCB, Carbotrap B 20/40 mesh and Carbopack X 40/60 mesh and a carbon molecular sieve (CMS), Carboxen 569 20/45 mesh (CCC tubes), both purchased from Markes International Limited, Llantrisant, UK.

TC and CCC tubes were activated before their first use according to the supplier's recommendations and then, previously to each use, were conditioned using a pure nitrogen gas flow of 100 mL min<sup>-1</sup> at 335°C for 30 min in the case of TC tubes, while the CCC tubes were conditioned at 100°C, 200°C, 300°C and 380°C, maintaining each temperature for 15 min. All of the clean tubes were capped with ¼ in. brass long-term storage caps with ¼ in. combined PTFE ferrules, stored in hermetically sealable glass jars containing a desiccant material in order to prevent any ambient contamination of the adsorbents, and used for new analyses within 1 week.

## 2.3. Sampling process

The pre-tubes were filled with the different desiccant materials to evaluate and were placed before the TD tubes as can be seen in Fig. 1. These materials were tested for their suitability for preventing humidity from entering the TD tubes during the sampling process without affecting the representativeness of the sample. Pre-tubes were prepared in-house with an empty stainless-steel tube (length 89 mm x 6.4 mm o.d. x 5 mm i.d.), a gauze retaining spring, two sorbent-retaining springs (Markes International Limited) and filled with the desiccant material to be tested, as shown in Figure 1.

Drying pre-tubes used in series with CCC tubes were filled with a homogeneous mixture of 0.5 g CaCl<sub>2</sub> and 0.1 g diatomaceous earth as a dispersant and antiblocking agent, following the protocol described above,

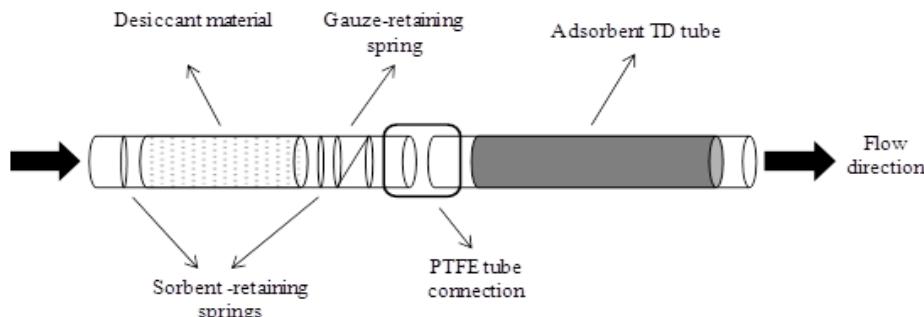


Fig. 1. Sampling setup with drying pre-tubes and an in-house drying pre-tubes preparation scheme.

to prevent the packaging of  $\text{CaCl}_2$  when high humidity air is sampled. These in-house drying pre-tubes were prepared and were activated by heating at  $200^\circ\text{C}$  under a nitrogen gas flow of  $100 \text{ mL min}^{-1}$  for 1 h.

The samples were collected by using air-sampling pumps (ACTI-VOC low-flow sampling pump) from Markes International Limited. For the tests with TC tubes, the sampling flow-rate was set at  $22 \text{ mL min}^{-1}$  for 2 h, with a total volume of pumped air of 2.64 L (Ramírez et al., 2010; Ras et al., 2009b). For CCC tubes, the flow-rate was set at  $50 \text{ mL min}^{-1}$  for 2 h, collecting a final volume of 6 L. The pumps were calibrated using an ADM3000 universal gas flow meter (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) before and after each sampling. Once sampled, the tubes were capped and analysed the same day, or kept in the refrigerator ( $4^\circ\text{C}$ ) during storage and analysed the day after the sampling.

#### 2.4. Desorption and chromatographic analysis

Desorption of the VOCs retained on the adsorbent tubes was carried out in a

Unity Thermal Desorption system connected to an Ultra A automatic sampler (both from Markes International Limited, Llantrisant, UK).

In the case of TC tubes, the adsorbent tube was pre-purged for 1 min at room temperature at a flow-rate of  $30 \text{ mL min}^{-1}$  of pure helium gas, trapping the compounds in line. In this step, a split of  $5 \text{ mL min}^{-1}$  was applied. Then, the tube was heated to  $275^\circ\text{C}$  for 10 min, while the same flow-rate of pre-purge was passed through the tube to desorb the analytes and focus them into a hydrophobic and general purpose cold trap, packed with a graphitized carbon black and Tenax, which was kept at  $-10^\circ\text{C}$ . A split flow was not applied in this step. Afterwards, the trap was heated to  $300^\circ\text{C}$  with the most energetic temperature ramp possible for 5 min. The VOCs were quickly desorbed from the trap in a narrow band and injected into the chromatographic column through the flow path heated at  $190^\circ\text{C}$ . A split flow of  $5 \text{ mL min}^{-1}$  was applied in this step.

For CCC tubes, the pre-purge step was the same as described above with a

flow-rate of 50 mL min<sup>-1</sup>. Tube desorption was performed at the same flow-rate for 10 min and heating the tube at 350 °C. Compounds desorbed from the tube were focused in a general-purpose GCB cold trap kept at -10 °C in splitless mode. Trap desorption took place at 330 °C for 10 min with a split flow of 5 mL min<sup>-1</sup> and the analytes were transferred to the GC system via flow path heated at 190 °C. Table 2 summarises the experimental conditions for both types of tubes.

Separation and detection were performed in a 6890N gas chromatograph and a 5973 inert mass spectrometer simple quadrupole from Agilent Technologies, using a Zebron ZB-5 (5% phenyl-95% dimethyl-polysiloxane) capillary column (60 m × 0.32 mm, 1.0 µm) (Micron Phenomenex, Torrance, California, USA). Pure helium gas (99.999% purity) was used as the carrier at a flow-rate of 1.2 mL min<sup>-1</sup>. The oven temperature of GC was initially held at 50 °C for 5 min, increased to 140 °C at a rate of 6 °C min<sup>-1</sup>, and then to 220 °C at a rate of 15 °C min<sup>-1</sup> and kept at that temperature for 8 min, with the total analysis time being 33.33 min. The mass spectrometer detection was in scan mode with an m/z interval from 35 to 280 at electron impact energy of 70 eV. Transfer line, MS source and quadrupole temperatures were 280 °C, 230 °C and 150 °C, respectively. Table 2 summarises the experimental conditions for the chromatographic analysis. Qualitative identification of the target VOCs was based on the coincidence of the retention times and the ratio of quantifier and qualifier ions. Quantification was performed by

integrating the peak area of the quantifier specific ion for each compound. Table 1 summarises the retention times and quantifier and qualifier ions for each compound.

Injection of the standards was performed by preparing the diluted standard levels from the working mix solution (see the Section 'Reagents and standards'). The diluted standards levels were loaded into both adsorbent tubes by using Calibration Solution Loading Ring purchased from Agilent Technologies as described in a previous studies (Ras-Mallorquí et al., 2007; Ras et al., 2010). This procedure is also specified in Section 4.2.9 of the regulation UNE-EN 14662-1, 2006. The spiked tube was then immediately desorbed and analysed under the same conditions as the samples, depending on the type of adsorbent tube.

## 2.5. Sampling sites

Tarragona is a city in Catalonia (Spain) located on the Mediterranean coast and is characterised by high industrial activity. It is surrounded by two large industrial parks, called North and South. This industrial activity is mainly based on the chemical industry and processing oil derivates. Tarragona also has one of the biggest industrial sea harbours in the country.

The method was applied at two different locations. The first one is the village of Constantí (Tarragona, Spain), which is located at 2 km of the Industrial North Park and is influenced by it. The second is inside the Tarragona

**Table 2.** Experimental conditions for sampling, thermal desorption and GC-MS analysis for VOCs determination using TC and CCC tubes

			TC tubes	CCC tubes
Sampling		Adsorbent material	350 mg of Tenax TA (35/60 mesh)/Carbograph 1TD (40/60 mesh)	260 mg of Carbotrap B (20/40 mesh)/Carbopack X (40/60 mesh)/Carboxen 569 (20/45 mesh)
		Flow-rate	22 mL min <sup>-1</sup>	50 mL min <sup>-1</sup>
		Time	120 min	120 min
		Volume	2,640 mL	6,000 mL
Thermal Desorption	Pre-purge	Flow, time and temperature	30 mL min <sup>-1</sup> , 1 min, Room temp.	50 mL min <sup>-1</sup> , 1 min, Room temp.
		Split	5 mL min <sup>-1</sup> , trap in line	5 mL min <sup>-1</sup> , trap in line
	Tube (1 <sup>st</sup> desorption)	Tube desorption	10 min, 275 °C, split off	10 min, 350 °C, split off
		Desorption flow	30 mL min <sup>-1</sup>	50 mL min <sup>-1</sup>
		Trap temperature	- 10 °C	- 10 °C
	Trap (2 <sup>nd</sup> desorption)	Adsorbent	General purpose hydrophobic cold trap	General purpose GCB cold trap
		Trap desorption	5 min, 300 °C, split on	10 min, 330 °C, split on
		Desorption flow	6.2 mL min <sup>-1</sup>	6.2 mL min <sup>-1</sup>
		Split flow	5 mL min <sup>-1</sup>	5 mL min <sup>-1</sup>
		Flow path temperature	190 °C	190 °C
Analysis GC-MS	GC	Column	ZB-5 capillary column (60m × 0.32mm, 1µm thickness)	
		Column flow	1.2 mL min <sup>-1</sup>	
		Oven program	50 °C for 5 min 6 °C min <sup>-1</sup> to 140 °C 15 °C min <sup>-1</sup> to 220 °C, for 8 min	
	MS	Ionization source	EI, 70eV, 230°C	
		Analyzer	Quadrupole, 150 °C	
		Transfer line temperature	280 °C	
		Mode	Full-scan	
		m/z range	35 to 280	
		Quantification	By quantifier ion	

sea harbour within its sphere of industrial activity.

### 3. Results and discussion

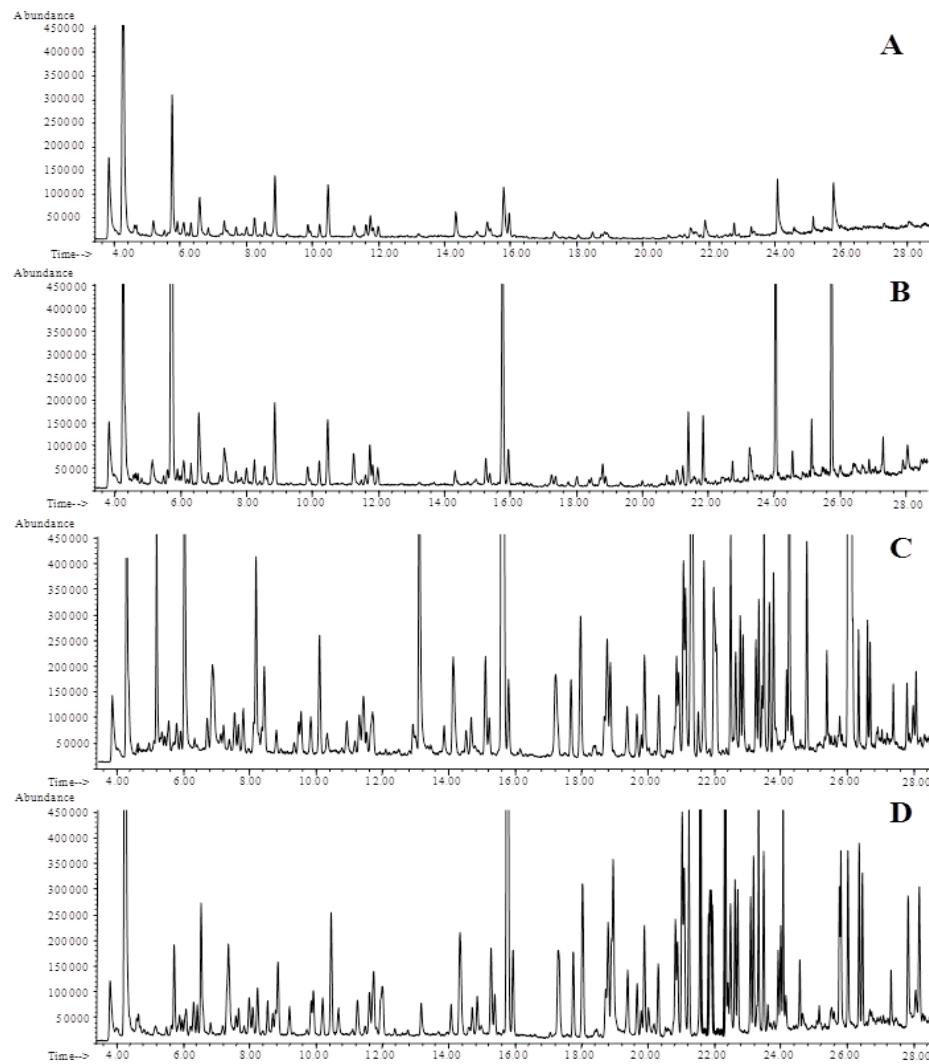
#### 3.1. Desiccant agents tested

The ideal desiccant material should remove water from the sample, be environmental friendly, not interfere with the sampling process and not contaminate the sample, as well as being simple and easy to handle. Due to their ability to remove humidity from the environment, the following drying materials were tested: silica gel, a molecular sieve and calcium chloride. These materials were examined in series prior to CCC tubes because a number of authors have reported that relative humidity affects the retention of compounds onto this kind of adsorbent TD tubes (Helmig and Vierling, 1995; Woolfenden, 1997).

Prior to checking the desiccant agents' ability to remove water from air samples, blanks of the different drying materials were performed. These blanks were carried out using the Calibration Solution Ring. A pre-tube filled with the corresponding previously conditioned drying material was connected in series before a CCC tube and they were placed in the tube insert of the Calibration Solution Ring. This device allowed a flow of pure helium stream to be passed through both tubes at room temperature. In all the tests for the drying materials, the helium flow-rate was  $50 \text{ mL min}^{-1}$  for 2 h to recreate the sampling conditions. Subsequently, the CCC tube used was analysed by TD-GC-MS as described in Section 2.3. These

tests evaluate whether the desiccant material lets some interfering or target compounds enter the CCC tubes, hindering the real sampling process. Similar blank results were obtained when working with 1 g of silica gel or 1 g of molecular sieve. Their blanks showed a few target compounds such as ethyl ether, chloroform, carbon tetrachloride, styrene and p-isopropyltoluene, all of them with concentration below LOQ, and only isoprene, chloroform and p-isopropyltoluene were found in 1 g of  $\text{CaCl}_2$  blanks at concentrations below the LOQ. The rest of peaks that appear in the chromatogram did not interfere with the determination of the target compounds.

In the same way, to observe whether the analytes would be retained in the drying pre-tube during the sampling process, a pre-tube was connected in series with a CCC tube and they were spiked at 2.5 ng under a constant flow-rate of pure helium of  $50 \text{ mL min}^{-1}$  for 2 h. The results were compared to those obtained with a single CCC tube spiked at the same concentration level under the same spiking conditions. The pre-tube tests performed with 1 g of silica gel or 1 g of molecular sieve showed similar recoveries, in both cases lower than 10% ( $n=5$ ) for the heaviest compounds, as can be seen in Figure 2, showing the retention of these compounds in both desiccant materials (Figures 2A and 2B compared to 2D). Otherwise, the lightest compounds showed recoveries between 68 and 108%, except for a few compounds that exhibit lower recovery values. Meanwhile, recoveries higher than 80% (2.5 ng,  $n=5$ ) were obtained for all the



**Fig. 2.** Chromatograms corresponding to the enrichment of 2.5 ng using: 1 g of silica gel (A), 1 g of molecular sieve (B) and 1 g of  $\text{CaCl}_2$  (C) as drying pre-tubes prior to the CCC tube. Chromatogram (D) corresponds to the enrichment of 2.5 ng in to a CCC tube without any drying pre-tube.

target compounds with 1 g of  $\text{CaCl}_2$  used in the pre-tube. The similarity between both chromatograms (Figures 2C and 2D) can be observed in Figure 2. Therefore,  $\text{CaCl}_2$  material was selected for further studies.

The pre-tube filled with 1 g of  $\text{CaCl}_2$  was tested in a real atmosphere (from a suburban area subject to man-made emissions: traffic and industries) in order to ascertain whether it has the capacity to remove humidity before it

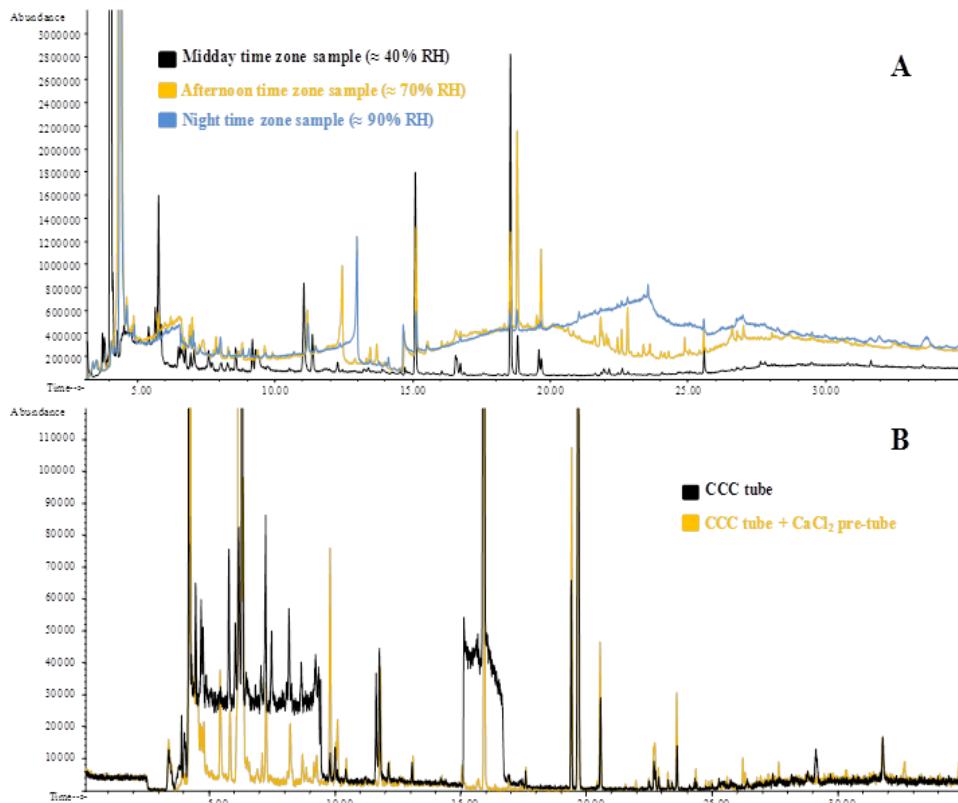
enters the adsorbent TD tube. Several samplings of two samples in parallel with CCC tubes were performed in the same place but on different days and time slots with different relative humidity. One of the samples in parallel was sampled with the  $\text{CaCl}_2$  pre-tube prior to the adsorbent TD tube, and the other one without it. Some problems were found when air with medium-high relative humidity content (40-90% RH) was sampled for 2 h at a flow-rate of 50  $\text{mL min}^{-1}$  using 1 g of  $\text{CaCl}_2$  for the pre-tube. These problems were related to the compacting of the desiccant material in the pre-tube caused by the humidity, thus the sampling pump was not able to suck out and it stopped. In order to resolve it, the same tests described above were performed filling the pre-tube with a smaller quantity (0.5 g of  $\text{CaCl}_2$ ), trying to avoid the compacting while obtaining the same performance. The results obtained were similar to the previous ones, with no significant differences being observed between the two amounts tested, and diatomaceous earth (DE) was tested as dispersive agent to be mixed with the 0.5 g of  $\text{CaCl}_2$ , in an attempt to prevent the agglomeration of  $\text{CaCl}_2$  during the sampling. Various blanks ( $n=5$ ) of a pre-tube filled with 0.1 g of DE were performed as described above and no target compound was present in the chromatograms. Spiked tests (2.5 ng,  $n=3$ ) with these DE pre-tubes were also performed to ensure that the analytes were not retained in this material. The recoveries of this step were higher than 90% for all of the compounds. Accordingly, 0.1 g of DE were mixed with 0.5 g of  $\text{CaCl}_2$  to fill the pre-tube to achieve the optimal conditions.

Figure 3A shows three overlaid chromatograms of three samples collected using CCC tubes at the same site but with different relative humidity, without using the desiccant pre-tube. As can be seen in Figure 3A, at RH higher than 30-40%, the baseline distortion and the retention times of some compounds slightly increased. Therefore, RH significantly affects the determination of VOCs when CCC tubes are used in the sampling. However, as shown in Figure 3B, a significant difference was observed between the chromatograms obtained with the sampling at about 60% RH. The chromatogram obtained using a drying pre-tube of  $\text{CaCl}_2$  (Figure 3B, orange line) showed a better baseline, avoiding the distortions due to water entering the chromatographic system, more target compounds present in chromatogram and higher peak areas compared to the chromatogram obtained working with a single CCC tube. Overall, the results obtained using 0.5 g of  $\text{CaCl}_2$  plus 0.1 g of DE pre-tube prior to CCC tubes showed an improvement of the chromatogram baseline when atmospheric air with medium-high %RH (40-90%) was sampled. The signals of most analytes also increased in comparison to the results of the same tests performed without the drying pre-tube and the agglomeration problem was avoided. Therefore, the efficacy of the  $\text{CaCl}_2$  pre-tube for preventing water from entering the adsorbent tube was demonstrated.

In the suburban samples collected using 0.5 g of  $\text{CaCl}_2$  plus 0.1 g of DE as the drying pre-tube in series with CCC

tubes, only a few target compounds were found in almost all samples: benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene, ethyl ether, tetrachloroethylene, 1,2-dichloroethane, carbon tetrachloride, n-heptane, styrene, n-propylbenzene, i-propylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, 2-ethyltoluene, 1,2,4-trimethylbenzene, p-isopropyltoluene and 1,2,3-trimethylbenzene. The influence of humidity on these compounds was evaluated based on the correlation between the relative

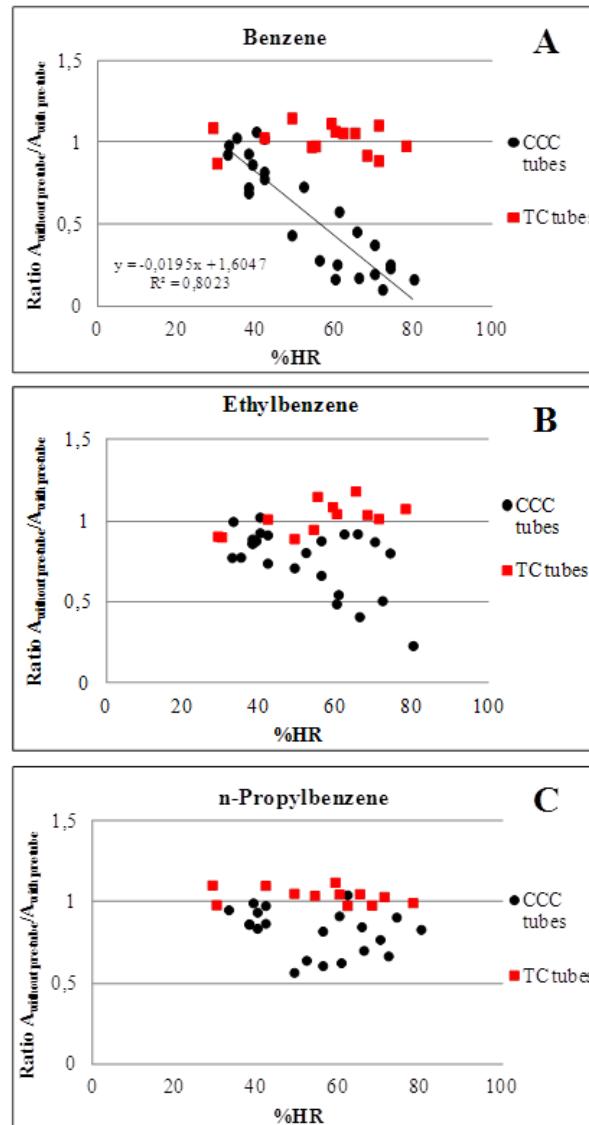
humidity at the time of the samplings and the quotient of the ratio between the results obtained from the samplings in parallel (without and with the  $\text{CaCl}_2$  pre-tube). Generally, when the RH was higher than 40%, a humidity effect was observed for all the sampling tests. Some compounds, such as benzene, ethyl ether, 1,2-dichloroethane and carbon tetrachloride, showed a clear linear trend decreasing while the RH was rising, probably due to the competition between the water molecules and the compounds of



**Fig. 3.** (A) three overlaid chromatograms corresponding to three samples taken with the CCC tubes at the same site during different time zones of a day without be used the drying pre-tube. (B) two chromatograms corresponding to a CCC tubes parallel sampling using  $\text{CaCl}_2 + \text{DE}$  pre-tube (orange line) and without be used it (black line).

interest for the active sites of the adsorbent. Therefore, a decrease in their concentrations was observed when the pre-tube was not used. Figure 4A (black markers) shows a graph as an

example of the linear trend decreasing for benzene's ratios versus the average of the RH in each sampling. Meanwhile, the rest of the compounds found were affected differently by the presence of



**Fig. 4.** Graphs corresponding to the quotient between the results of a CCC tubes parallel real sampling without using the  $\text{CaCl}_2$  pre-tube and with it vs. the relative humidity (%) at the sampling moment. (A) is for the case of benzene, (B) for ethylbenzene and (C) for n-propylbenzene.

humidity and they did not display a clearly decrease. For example, similar behaviour was observed for toluene, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene and n-heptane, which presented low dispersion in their results of around 40% RH but, when the RH was increased, the dispersion rose with a non-excessive decline at high humidity (more than 70%). Figure 4B (black markers) shows an example for ethylbenzene in CCC tubes, which presents a clear dispersion on the sampling results and a decrease when air with more than 40% RH is sampled. The rest of the compounds did not show dispersion in the results obtained when atmospheric air with about 40% RH was sampled while the results of the samples taken at higher relative humidity exhibited a clear dispersion without any trend. To illustrate, Figure 4C (black markers) shows the graph for n-propylbenzene and the random dispersion in the results can be seen at RH higher than 40%.

For comparison purposes, some suburban real atmospheric samples were taken in parallel with and without the drying pre-tube, using TC tubes in order to check the humidity effect on them. None of the compounds found were affected by the presence of RH at the time of the sampling. This fact is demonstrated in Figure 4 (red markers) which shows no significant differences between the ratios throughout all the relative humidity values tested for the three examples. Hence, it is not necessary to use a drying pre-tube when TC tubes are used, which is in line with the results found in literature (Gallego et al., 2010; Idris et al., 2010).

### 3.2. TD-GC-MS validation

The CCC tubes method were evaluated and compared with the TC tubes method, for these reason both methods were validated under the optimised thermal desorption conditions described in Section 2.3. Several blanks ( $n=5$ ) of the two types of multi-bed adsorbent tubes evaluated in this study were carried out. In the case of TC tubes, the target compounds that appeared in their blanks were as follows: benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylene, styrene and naphthalene, which agree with these described in previous studies (Ras-Mallorquí et al., 2007). Meanwhile, for CCC tubes only benzene, toluene and naphthalene were found in the blanks. It is important to point out that, for both types of adsorbent TD tube analysed, all of the compounds found were present in their blanks at concentrations below the limit of quantification (LOQ). However, higher levels of these compounds were observed in TC tubes blanks than in CCC tubes (Woolfenden, 1997).

In order to validate the methods, repeatability and reproducibility (expressed as relative standard deviation, %RSD), linear range and method detection (MDLs) and quantification (MQLs) limits were determined for the studied compounds in both types of tubes.

Repeatability and reproducibility of the TD-GC-MS method were evaluated for both kinds of adsorbent TD tubes spiked at 2.5 ng ( $n=5$ ). The results were expressed as relative standard

deviations (%RSD). Both methods showed good intra-day and inter-day precision for all compounds, with most of the %RSD values below 14%, except for a few compounds, with %RSD values below 23%. Table 1 shows the reproducibility values for both methods. These results comply the performance guidelines set by USEPA, 1999, which require %RSD values below 25% in the case of VOCs.

An external calibration method was used for the quantification of target analytes in which 1 µL of the corresponding standard solutions was loaded into each kind of adsorbent TD tube, as mentioned in Section 2.3. and the tube was then immediately desorbed. Seven calibration levels were used by loading for each kind of adsorbent TD tubes (TC and CCC tubes) at amounts between 0.005 and 100 ng, except for pentanes and benzene which were validated up to 300 ng due to the high concentrations found in some samples. Calibration curves showed good linearity, with determination coefficients ( $r^2$ ) higher than 0.990 for all of the compounds in both adsorbent TD tubes. Instrumental detection limits (LODs) were taken as three times the ratio signal/noise of the quantifier ion, taking into account the tube blanks of each type of adsorbent TD tube. Instrumental quantification limits (LOQs) were the lowest point in the calibration curves.

The final sample volume for each type of adsorbent TD tube has to be determined in order to ensure that there are no analytes losses during the sampling process by leaking through the

adsorbent bed (USEPA, 1999). The breakthrough volume for target compounds in TC tubes was evaluated in previous studies (Ramírez et al., 2010; Ras et al., 2009b) and the sampling conditions were set at flow-rate of 22 mL min<sup>-1</sup> for 2 hours, collecting 2.64 L of air. In this study, the breakthrough volumes for the target analytes on CCC tubes were determined by placing two identical freshly cleaned CCC tubes in a highly contaminated atmosphere. They were connected in series, so that the back tube would retain the analytes eluted from the front tube and air was pumped through them using a sampling pump (USEPA, 1999). Several samplings were performed at a fixed flow-rate of 50 mL min<sup>-1</sup> for different times (2, 4, 8, 15, 24 h) resulting in sampling volumes between 6 L to 72 L. Analytes were present in second tube with 24 L of sampled air, with losses about 20-30 % for most compounds. Lower losses were observed when 12 L of air was sampled; some compounds showed losses ranging from 2-5%, except in the case of hexane, benzene, toluene, styrene and xylenes, which present losses more than 5%. Therefore, the sample volume was set at 6 L (50 mL min<sup>-1</sup> during 2 h), which involves losses of about 1-2% for only few compounds, according to the EPA's recommendations, suggesting losses lower than 5%.

Method detection limits (MDLs) and method quantification limits (MQLs) were calculated taking into account the final sampling volume for each type of adsorbent TD tube: 2.64 L for TC tubes and 6 L for CCC tubes. MDLs for TC tubes ranged from 4 ng m<sup>-3</sup> to 167 ng m<sup>-3</sup> and decreased to values between 1 ng m<sup>-3</sup> to

42 ng m<sup>-3</sup> with CCC tubes. In the same way, the MQLs obtained for TC tubes ranged from 17 ng m<sup>-3</sup> to 417 ng m<sup>-3</sup> and from 4 ng m<sup>-3</sup> to 167 ng m<sup>-3</sup> for CCC tubes. MDLs and MQLs values for both adsorbent TD tubes are summarised in Table 1. As can be seen, lower values were achieved for CCC tubes, enabling the compounds to be determined at lower concentrations.

#### 4. Applications

The efficacy of CaCl<sub>2</sub> pre-tube to prevent water from entering was confirmed by analysing more complex samples taken in urban and industrial locations with high relative humidity content.

In the case of urban samples in Constantí, three samples in parallel were taken: one with a single CCC tube, another one with a CaCl<sub>2</sub> drying pre-tube prior to a CCC tube and the last one with a TC tube. Several compounds were found in those samplings in parallel due to the proximity to an industrial park. Table 3 shows the concentrations values for all the analytes quantified in those samples. Comparing the concentrations found in the samples with CCC tubes, it can be seen that the highest values were obtained using the drying pre-tube, as is shown by the concentration ratios between them. This fact confirms the effect of humidity on this kind of adsorbent tube, changing its capacity when it is used. With respect to the results of the more volatile compounds, it can be seen that they are more influenced by humidity than the others. This fact could be explained by their

retention onto the CMS of the CCC tubes. It is the strongest adsorbent and the most hydrophilic, so also therefore the most influenced by humidity. Regarding the chromatograms acquired for both CCC samples, the result was an improvement of the baseline and higher peaks using the desiccant, as expected. Comparing the samples using the TC tube and the CCC tube with the CaCl<sub>2</sub> pre-tube, the concentration ratios between them showed values close to 1, which means that there were no significant differences between them. These results were expected because it had previously demonstrated that TC tubes are not affected by the relative humidity and that the drying pre-tube removes the environmental humidity. Therefore, using the desiccant agent, CCC tubes were not affected by relative humidity, and they enable sampling higher volumes than with TC tubes, due to its capacity.

For industrial environment, samples were taken in a location inside the Tarragona harbour. High levels of benzene are present due to its storage and transportation in this place. These high values enabled the linear trend previously obtained to be confirmed. Therefore, only the results of benzene are shown. Table 4 shows the results for the samples: the %RH during in each sampling, the concentrations (μg m<sup>-3</sup>) with and without the CaCl<sub>2</sub> drying pre-tube, the experimental ratio between the peak areas obtained with and without the use of pre-tube and the theoretical ratio calculated by the linear regression curve done for benzene (Figure 4A). As expected, with high %RH,

**Table 3.** VOCs concentrations found in Constantí sampling point (75% RH), as well as concentration ratios between the CCC tubes using the CaCl<sub>2</sub> pre-tube and without it and between the CCC with the CaCl<sub>2</sub> pre-tube and the TC tube.

No.	Compound	CCC tube ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	CaCl <sub>2</sub> pre-tube + CCC tube ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	TC tube ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Concentration ratio CCC tube/CCC tube + CaCl <sub>2</sub> pre-tube	Concentration ratio CCC tube + CaCl <sub>2</sub> pre-tube/TC tube
1	i-Pentane	16.5	46.9	36.9	0.35	1.27
3	n-Pentane	12.6	42.8	45.9	0.30	0.93
17	n-Hexane	7.6	10.9	14.7	0.70	0.74
29	Benzene	0.8	3.0	3.2	0.26	0.93
30	Carbon tetrachloride	0.3	1.7	1.4	0.20	1.17
33	n-Heptane	3.0	3.6	3.9	0.83	0.91
42	Toluene	3.7	5.0	4.7	0.75	1.06
46	n-Octane	6.5	3.5	3.9	1.84	0.91
52	Ethylbenzene	2.4	3.8	3.7	0.63	1.03
53, 54	m,p-Xylene	2.1	2.9	3.1	0.73	0.93
56	Styrene	1.1	1.8	2.1	0.61	0.89
57	o-Xylene	1.6	2.1	2.1	0.75	1.00
61	Isopropylbenzene	0.2	0.3	0.3	0.80	0.89
63	n-Propylbenzene	0.4	0.4	0.4	0.85	0.93
66	3-Ethyltoluene	1.2	1.4	1.1	0.83	1.22
67	4-Ethyltoluene	0.5	0.6	0.5	0.83	1.14
68	1,3,5-Trimethylbenzene	0.5	0.7	0.6	0.74	1.23
70	2-Ethyltoluene	0.4	0.5	0.4	0.87	1.07
72	1,2,4-Trimethylbenzene	1.4	1.8	1.5	0.75	1.21
76	p-Isopropyltoluene	0.2	0.3	0.3	0.64	1.03
77	1,2,3-Trimethylbenzene	0.4	0.6	0.7	0.68	0.88
80	1,4-Diethylbenzene	0.2	0.3	0.4	0.80	0.81
86	Naphthalene	0.1	0.2	0.2	0.58	0.86

the concentrations found in both samples using the drying pre-tube were higher ( $41.4$  and  $26.6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) than those obtained working without it ( $8.3$  and  $4.1 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectively). In the same way, in these results, no significant differences were observed in both samplings between the experimental and theoretical ratios. This fact demonstrates the losses of benzene at high %RH and the

applicability of the drying pre-tube method even in samplings at different sites and under different conditions.

## 5. Conclusions

The effect of ambient humidity on the capacity of adsorbent TD tubes has been demonstrated when carbon-based solid adsorbents were used in the sampling process. It can be concluded

**Table 4.** Benzene results for the real samplings in Tarragona harbour.

Sampling	%RH	CCC tube ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	CaCl <sub>2</sub> pre-tube + CCC tube ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Experimental ratio	Theoretical ratio
1	75	8.3	41.4	0.21	0.22
2	81	4.1	26.6	0.16	0.11

that Carbotrap B/ Carbopack X/ Carboxen 569 adsorbent TD tubes were affected by the presence of humidity at values higher than 40% of RH. It confirms that the capacity of these adsorbent tubes is reduced. Placing a pre-tube filled with a desiccant material, CaCl<sub>2</sub> with diatomaceous earth, prior to the CCC tubes in the sampling process prevents the water from entering the adsorbent tube. Not all the compounds exhibited the same behaviour in the presence of RH; with some showing a high dispersion in their results at RH higher than 40%, while others presented a slight reduction with a notably dispersion in their response when the RH was increased and, lastly, some compounds showed a clearly linear decreasing trend in their concentrations as the RH increased. Moreover, it was also confirmed that Tenax TA/Carbograph 1TD adsorbent TD tubes, which are fairly hydrophobic, were not affected by the presence of relative humidity even at high values. The applicability of both methods had been demonstrated on industrial and urban samples, making it clear that the drying pre-tube must be used when CCC tubes are utilised, while, in the samplings with TC tubes, it is not necessary. However, it has also been demonstrated that, with CCC tubes, higher sample volumes can be sampled and, therefore, lower limits of detection can be achieved.

## REFERENCES

- ASTM, 1997. Standard Practice for Selection of Sorbents and Pumped Sampling/Thermal Desorption Analysis Procedures for Volatile Organic Compounds in Air. Method ASTM D 6196-97.
- Brown, V.M., Crump, D.R., Plant, N.T., Pengelly, I., 2014. Evaluation of the stability of a mixture of volatile organic compounds on sorbents for the determination of emissions from indoor materials and products using thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1350, 1-9.
- Cetin, E., Odabasi, M., Seyfioglu, R., 2003. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. *Sci. Total Environ.* 312, 103-112.
- Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Liberti, A., 1992. Use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography – mass spectrometry for the analysis of polar and non-polar C4-C14 hydrocarbons involved in photochemical smog formation. *J. High. Resolut. Chromatogr.* 15, 75-84.

- Directive 2008/50/EC, 2008. Off. J. Eur. Commun. L 152/1.
- Dutaur, L., Riba, M.L., Simon, V., Namieśnik, J., Torres, L., 1998. Improvement of analytical techniques for the determination of monoterpenes in atmospheric samples: Water removal on K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CaCl<sub>2</sub>. Chem. Anal. (Warsaw) 43, 375-386.
- Gallego, E., Roca, F.J., Perales, J.F., Guardino, X., 2010. Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs). Talanta 81, 916-924.
- Harper, M., 1994. Novel sorbents for sampling organic vapours. Analyst 119, 65-69.
- Harper, M., 2000. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. J. Chromatogr. A. 885, 129-151.
- Helmig, D., 1996. Artifact-free preparation, storage and analysis of solid adsorbent sampling cartridges used in the analysis of volatile organic compounds in air. J. Chromatogr. A. 732, 414-417.
- Helmig, D., Vierling, L., 1995. Water Adsorption Capacity of the Solid Adsorbents Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII, and Carboxen 569 and Water Management Techniques for the Atmospheric Sampling of Volatile Organic Trace Gases. Anal. Chem. 67, 4380-4386.
- Idris, S.A., Robertson, C., Morris, M.A., Gibson, L.T., 2010. A comparative study of selected sorbents for sampling of aromatic VOCs from indoor air. Anal. Methods 2, 1803-1809.
- Karbiwnyk, C.M., Mills, C.S., Helmig, D., Birks, J.W., 2002. Minimization of water vapor interference in the analysis of non-methane volatile organic compounds by solid adsorbent sampling. J. Chromatogr. A 958, 219-229.
- Kim, Y.H., Kim, K.-H., 2015. Critical role of a pre-purge setup in the thermal desorption analysis of volatile organic compounds by gas chromatography with mass spectrometry. J. Sep. Sci. 38, 2455-2462.
- Kumar, A., Víden, I., 2007. Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air. Environ. Monit. Assess. 131, 301-321.
- Markes International Ltd, 2014. Advice on sorbent selection, tube conditioning, tube storage and air sampling. Technical Support. Application Note 005.
- MDHS, 1992. Laboratory Method Using Pumped Solid Sorbent Tubes, Thermal Desorption and Gas Chromatography. Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS). MDHS 72. Volatile organic compounds in air.
- NIOSH, 1996. Manual of Analytical Methods. Method 2549.

- Ramírez, N., Cuadras, A., Rovira, E., Borrull, F., Marcé, R.M., 2010. Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air. *Talanta* 82, 719-727.
- Ramírez, N., Cuadras, A., Rovira, E., Borrull, F., Marcé, R.M., 2012. Chronic risk assessment of exposure to volatile organic compounds in the atmosphere near the largest Mediterranean industrial site. *Environ. Int.* 39, 200-209.
- Ramírez, N., Marcé, R.M., Borrull, F., 2011. Determination of volatile organic compounds in industrial wastewater plant air emissions by multi-sorbent adsorption and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Int. J. Environ. An. Ch.* 91, 911-928.
- Ras-Mallorquí, M.R., Marcé-Recasens, R.M., Borrull-Ballarín, F., 2007. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 72, 941-950.
- Ras, M.R., Borrull, F., Marcé, R.M., 2009a. Sampling and pre-concentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 28, 347-361.
- Ras, M.R., Marcé, R.M., Borrull, F., 2009b. Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region. *Sci. Total Environ.* 407, 4312-4319.
- Ras, M.R., Marcé, R.M., Borrull, F., 2010. Volatile organic compounds in air at urban and industrial areas in the Tarragona region by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Environ. Monit. Assess.* 161, 389-402.
- Sampaolo, L., Pierini, E., Mastrogiacomo, A.R., 1999. Evaluation of a new dualsorbent trap for organic pollutants of different volatility. *Chromatographia* 50, 680-684.
- UNE-EN 14662-1, 2006. Ambient air quality - Standard method for measurement of benzene concentrations - Part 1: Pumped sampling followed by thermal esorption and gas chromatography.
- USEPA, 1999. Compendium Method TO-17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, Center for Environmental Research Information.
- Wong, G.K.S., Ng, S.J., Webster, R.D., 2013. Quantitative analysis of atmospheric volatile organic pollutants by thermal desorption gas chromatography mass spectrometry. *Anal. Methods* 5, 219-230.
- Woolfenden, E., 1997. Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption-capillary GC analysis: Summary of data and practical guidelines. *J. Air Waste Manage Assoc.* 47, 20-36.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

*3.1.2. Evaluation of active sampling strategies for the determination  
of 1,3-butadiene in air*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

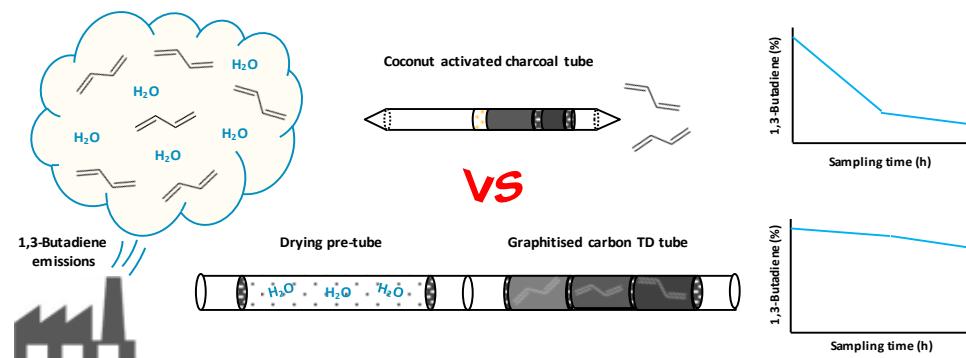
## EVALUATION OF ACTIVE SAMPLING STRATEGIES FOR THE DETERMINATION OF 1,3-BUTADIENE IN AIR

Laura Vallecillos<sup>a,b</sup>, Alba Maceira<sup>a</sup>, Rosa Maria Marcé<sup>a\*</sup>, Francesc Borrull<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry, Campus Sesceletes,  
Faculty of Chemistry, Universitat Rovira i Virgili, Marcel·lí Domingo s/n,  
43007 Tarragona, Spain

<sup>b</sup> Centre Tecnològic de la Química, Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona, Spain

### Abstract



Two analytical methods for determining levels of 1,3-butadiene in urban and industrial atmospheres were evaluated in this study. Both methods are extensively used for determining the concentration of volatile organic compounds in the atmosphere and involve collecting samples by active adsorptive enrichment on solid sorbents. The first method uses activated charcoal as the sorbent and involves liquid desorption with carbon disulfide. The second involves the use of a multi-sorbent bed with two graphitised carbons and a carbon molecular sieve as the sorbent, with thermal desorption. Special attention was paid to the optimization of the sampling procedure through the study of sample volume, the stability of 1,3-butadiene once inside the sampling tube and the humidity effect. In the end, the thermal desorption method showed better repeatability and limits of detection and quantification for 1,3-butadiene than the liquid desorption method, which makes the thermal desorption method more suitable for analysing air samples from both industrial and urban atmospheres. However, sampling must be performed with a pre-tube filled with a drying agent to prevent the loss of the adsorption capacity of the solid adsorbent caused by water vapour. The thermal desorption method has successfully been applied to determine of 1,3-butadiene inside a 1,3-butadiene production plant and at three locations in the vicinity of the same plant.

**Keywords:** air samples, adsorptive enrichment on solid sorbents, 1,3-butadiene, evaluation of methods, humidity, liquid desorption, stability, thermal desorption.

## 1. Introduction

Monitoring volatile organic compounds (VOCs) in ambient air has attracted a great deal of attention in the last few years (Ras et al., 2009; Gallego et al., 2016) because of the impact they have on the global environment. One VOC, 1,3-butadiene, is a very volatile and widely used industrial chemical, as well as a product of the incomplete combustion of gasoline and diesel fuels. It is widely observed in ambient air at concentrations in the low ppt to low ppb range (Curren et al., 2006; Carrieri et al., 2014; Czader and Rappenglück, 2015). It is also a highly reactive hazardous air pollutant with a short lifetime and it quickly reacts in the atmosphere with OH, O<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub> to produce potentially toxic products (Kramp and Paulson, 2000; Sakurai et al., 2013).

Apart from its high reactivity, 1,3-butadiene is considered to be one of the most significant air toxics. It is classified as a human carcinogen by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) (EPA, 2009) and the European Commission, under the new REACH chemical regulations (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) (RAR, 2002). Its concentration is regulated in the United Kingdom (AQS, 2007), New Zealand (NAAQG, 2013) and Canada (AAQC, 2011), with a maximum annual mean of 2.25 µg m<sup>-3</sup>. The Canadian regulation also limits the 24 h mean of 1,3-butadiene at 10 µg m<sup>-3</sup> (AAQC, 2011). Although they are still unregulated, the photochemical degradation products of 1,3-butadiene known as 1,2-epoxy-3-butene and

1,2:3,4-diepoxybutane are considered to be even more carcinogenic than 1,3-butadiene itself (Kramp and Paulson, 2000). Other photochemical degradation products, which can cause adverse health effects, include acrolein, formaldehyde, acetaldehyde, furan and ozone (Doyle et al., 2004; Doyle et al., 2007).

Because of the complexity of environmental air samples and the usually low concentrations of 1,3-butadiene, reliable determination of 1,3-butadiene in air requires the most efficient and sensitive sampling, preconcentration and determination techniques. In this respect, adsorptive enrichment on solid sorbents, in both active (Martin et al., 2005; Curren et al., 2006) and passive mode (Martin et al., 2005; McClenny et al., 2005), is a well-established technique which allows sampling and preconcentration in one step. After the preconcentration step, 1,3-butadiene is removed from the sorbent and then determined by gas chromatography (NIOSH, 1994; OSHA, 1995). Nowadays, most official agencies propose two desorption methods for determining VOCs in general and 1,3-butadiene in particular: liquid desorption (LD) and thermal desorption (TD).

LD is the commonest method of determination for VOCs. The main sorbent for this method is activated charcoal (OSHA, 1987; NIOSH, 1994; OSHA, 1995; NIOSH, 2003). This kind of sorbent has a very complex surface structure containing a wide range of functional groups which allow the adsorption of a wide range of

compounds (Wang and Austin, 2006). Meanwhile, carbon disulfide is the most commonly used desorbing solvent due to its effectiveness at dissolving non-polar compounds, its high adsorption heat on activated charcoal and its high volatility. Dichloromethane has also been applied as the desorbing solvent for the specific determination of 1,3-butadiene in air samples (NIOSH, 1994).

The LD method is simple, compatible with a wide range of VOCs and, due to the high capacity of the carbon used as a sorbent, it allows the preconcentration of high volumes of air (nearly 1,000 L). However, it has several drawbacks. The main disadvantage is that the sample is diluted with the desorbing solvent, which increases the method detection limit. As a consequence, this method requires the preconcentration of large volumes of air and therefore long sampling periods. Moreover, polar and reactive compounds (such as 1,3-butadiene) often have poor adsorption efficiencies that can vary further with the presence of other polar species or water vapour (NIOSH, 1994; Ramírez et al., 2010).

TD is a good alternative to LD and is also used in several official methods, such as UNE-EN 14662-1 for benzene and EPA TO-17 for VOCs including 1,3-butadiene (EPA, 1999; UNE-EN1, 2006). This method provides enhanced sensitivity (since the whole sample is analysed), is compatible with thermally stable polar and non-polar compounds, enables the reuse of the adsorbent tubes and avoids the use of solvents in the extraction step. Moreover, there is a

wide variety of commercial sorbents that can be used with the TD technique, such as porous organic polymers, graphitised carbon blacks and carbon molecular sieves (Ras et al., 2009; Król et al., 2010). The main drawbacks of TD are the initial cost of the thermal desorption equipment, the possible degradation of the sorbents that generates artefacts and the presence of some analytes in the blanks, which can interfere with the analysis, and the consumption of the sample in a single analysis (although modern equipment allows split samples to be collected in a fresh tube) (Ramírez et al., 2010).

The selection of a suitable sorbent depends not only on the physical and chemical characteristics of the VOCs studied, but also on sampling conditions, such as the meteorological conditions, time of sampling and sample volume. Accordingly, recent studies tend to use multi-sorbent tubes with two or three sorbents of different properties in order to provide high breakthrough volumes and the quantitative retention and desorption of VOCs over a wide volatility range (Cocheo et al., 2009; Gallego et al., 2016).

Since the LD and TD methods are based on quite different physical and chemical processes, it is important to study how this affects the accuracy and precision of the overall 1,3-butadiene emissions estimated. Hence, the aim of this paper is to evaluate the suitability of two methods extensively used for the determination of VOCs for monitoring 1,3-butadiene: one based on LD and the other based on TD.

## 2. Experimental

### 2.1. Chemical standards

1,3-butadiene standard of 15% weight in *n*-hexane was provided by Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). D8-toluene from Sigma-Aldrich was used as an internal standard for LD method, as recommended by the UNE-EN 14662-2 (UNE-EN2, 2006).

The standard of 1,3-butadiene was diluted in *n*-hexane for gas chromatography of >99.9% purity (J. T. Baker, Teugseweg, Deventer, Netherlands) to a concentration of 1,000 mg L<sup>-1</sup>. A working solution of 1,3-butadiene at a concentration of 100 mg L<sup>-1</sup> was prepared on the day of use and stored at 4°C in 10 mL vials. Nitrogen gas of 99.999% purity was used to activate the TD sorbent tubes and 99.999% pure helium gas was used for the chromatographic analysis (Carburos Metálicos, Barcelona, Spain). Carbon disulfide from Sigma-Aldrich (purity 99.9% with less than 0.001% of benzene) was used for the LD method.

### 2.2. Analytical methods

#### 2.2.1. Liquid desorption (LD) method

Standard Orbo<sup>TM</sup>-32 charcoal tubes (Sigma-Aldrich) were used for the LD method. As shown in Suppl. Fig. 1, these cartridges are glass tubes with both ends flame-sealed and contain two sections of 20/40 mesh coconut activated charcoal; adsorbing section (100 mg) and back up section (50 mg). Samples were collected by active sampling at the large section end of the

tube. A CPV-COV-S sampler (MCV, Collbató, Spain), installed in the monitoring cabin of the Network of Vigilance and Forecast of the Quality of the Air of the Catalan Government at Puigdelfí, was used to pump air samples at a flow-rate of 700 mL min<sup>-1</sup> for 1 h, thus collecting approximately 42 L of air. Sampling volume was set according to the breakthrough results described in detail at section 3.1. After sampling, the charcoal tubes were removed from the sampler and the two open sides were tightly closed with PTFE caps to avoid reverse diffusion. Then samples were stored in hermetic glass jars at -20 °C until analysis, in order to prevent the risk of contamination and deterioration.

Following the procedure specified in UNE-EN 14662-2 (UNE-EN2, 2006), the charcoal from the adsorbing section was transferred to a 2 mL capped vial and desorbed with 1 mL of carbon disulphide solution containing 5 mg L<sup>-1</sup> of d8-toluene as internal standard. Extraction was performed for 30 min with occasional shaking. Immediately after the desorption process, 1 µL of sample extract was injected into a split/splitless injector port.

#### 2.2.2. Thermal desorption (TD) method

The cartridges used for the TD method were stainless-steel tubes filled with a multi-sorbent bed of approximately 260 mg of graphitised carbon black (see Supl. Fig. 1), Carbotrap B 20/40 mesh and Carbopack X 40/60 mesh, and a carbon molecular sieve, Carboxen 569 20/45 mesh, from Markes International Ltd (Llantrisant, UK).

Following supplier's instructions, the tubes were conditioned by thermal cleaning under a nitrogen flow-rate of  $100 \text{ mL min}^{-1}$  before each use. After conditioning, the tubes were sealed with Swagelok end caps fitted with PTFE ferrules and stored in hermetically sealable glass jars with desiccant material in order to prevent any ambient contamination of the sorbents.

An ACTI-VOC air sampling pump (Markes International Ltd) was used to pump air samples at a constant flow-rate. The sampling flow-rate was set at  $50 \text{ mL min}^{-1}$  for 2 h, and 6 L of air were collected. The pump was calibrated using an ADM3000 universal gas flow meter (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) before and after each sampling. Once sampled, the tubes were capped and analysed the same day or the day after the sampling.

Desorption of the 1,3-butadiene retained on the graphitised carbon black sorbent tubes was carried out in a Unity 2 TD system (Markes International Ltd). In the primary desorption, the sorbent tubes were heated to  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  with a helium flow-rate of  $20 \text{ mL min}^{-1}$  for 10 min, in splitless mode. The desorbed 1,3-butadiene was refocused into a general-purpose carbon cold trap (Agilent Technologies), filled with graphitised carbon and cooled at  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ . In the secondary desorption, the cold trap was flash-heated at  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  for 10 min, with a split flow of  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , and 1,3-butadiene was injected into the chromatographic column in a narrow band.

### 2.3. Chromatographic conditions

In both methods, separation and detection were performed in a 6890N gas chromatograph (GC) and 5973 inert mass spectrometer (Agilent Technologies), using a ZB-5 capillary column ( $60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.0 \text{ } \mu\text{m}$ ) provided by Phenomenex (Torrance, CA, USA). Pure helium gas (99.999% purity) was used as the carrier at a constant flow-rate of  $1.2 \text{ mL min}^{-1}$ . The oven temperature of the GC was initially held at  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  for 5 min, then raised to  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  at a rate of  $6 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  and then raised again to  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  at a rate of  $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  and held at that temperature for 8 min.

Analyses with LD method were performed by injecting  $1 \mu\text{L}$  of extract in a split/splitless port at  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  with a split flow of  $5 \text{ mL min}^{-1}$ . For TD method, as mentioned in Section 2.2.2, the 1,3-butadiene was quickly desorbed from the cold trap and injected into the chromatographic column through the flow path heated at  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ . A split flow of  $5 \text{ mL min}^{-1}$  was applied in this step.

In both methods, the GC-MS interface was set at  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ . As 1,3-butadiene is a compound characterised by its low molecular weight ( $54.0916 \text{ g mol}^{-1}$ ) and due to the complexity of urban and industrial air samples, the mass spectrometer acquired data in scan mode with an  $m/z$  interval from 35 to 280 and an electron impact energy of 70 eV. The retention time of 1,3-butadiene was of 4.86 min, with 54 as the quantifier ion (relative abundance 100%) and 39 (85%), 53 (69%) and 50 (31%) as qualifier ions.

Qualitative identification of 1,3-butadiene was based on the match between the retention time and the ion ratios of the target quantifier and qualifier ions. Calibration in both methods was done by enriching the sorbent tubes with the corresponding 1,3-butadiene standard solution using a Calibration Solution Loading Rig (Markes International Ltd). As specified in UNE-EN 14662-1 (UNE-EN1, 2006), 1  $\mu\text{L}$  of the standard solution was injected into the sorbent tubes while a helium flow-rate of 50  $\text{mL min}^{-1}$  passed through the tube for 5 min, thus ensuring the transfer and retention of 1,3-butadiene in the sorbent tube.

## 2.4. Sampling sites

Field samples for working with the TD method were taken at the North Industrial Park in Tarragona (Spain), the country's main chemical and petrochemical area, between December 2016 and February 2017. The products manufactured at this complex include vinyl acetate, benzene, chloroform, methylene chloride, methyl methacrylate, ethylbenzene, styrene, fuels, propane, kerosene and 1,3-butadiene (AEQT, 2016).

More specifically, air samples were collected at three different sites inside a 1,3-butadiene production plant (1,3-BPP) and at three locations in the vicinity. As shown in Fig. 1., two of the locations, El Morell and La Pobla de Mafumet, are located at 0.9 km to the west of the 1,3-BPP. Meanwhile, Puigdelfí is placed 1.3 km to the east of the 1,3-BPP.

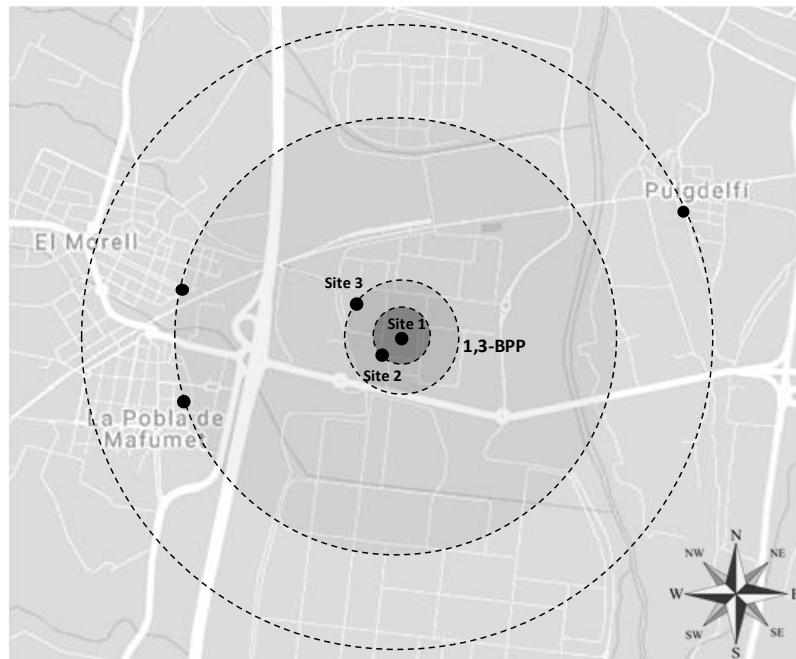
## 3. Results and discussion

Although both analytical methods have been proposed by several official organizations for monitoring VOCs in air, in this study, the suitability of both methods was tested for the determination of 1,3-butadiene. Thus, breakthrough assays were performed to fix the optimal sample volume and other parameters, such as the relative humidity percentage (RH%), and the stability of 1,3-butadiene were studied in depth to evaluate both the effect of the presence of water in the carbon adsorption capacity and the lifetime of 1,3-butadiene inside the carbon tubes used, respectively.

### 3.1. Evaluation of the LD method

Prior to starting the evaluation of the sampling with charcoal tubes, blank signals of the sorbent were checked because they affect the method detection limits and overall performance. To quantify these blanks, the responses of the blank tubes were compared with those obtained by directly injecting the standards under the same split conditions. Blanks of the activated charcoal tubes ( $n=5$ ) were determined by extracting and analysing the sorbent from the adsorbing section as described in Section 2.2.1. These blanks showed the presence of two VOCs: *n*-hexane ( $0.21 \pm 0.09 \text{ ng}$ ) and toluene ( $0.08 \pm 0.03 \text{ ng}$ ). None of the tubes contained detectable levels of 1,3-butadiene.

Breakthrough tests were then performed to establish the optimal



**Fig. 1.** Map showing the location of the field samples used for TD method. Sites 1, 2 and 3 inside the 1,3-BPP and at three locations in the vicinity of the North Industrial Park of Tarragona (El Morell, La Pobla de Mafumet and Puigdelfí).

sample volume for 1,3-butadiene. In this respect, the back-up section of the charcoal tubes was analysed under the same conditions as the adsorptive section. Breakthrough samples were taken by an automated low-volume sampler model CPV-COV-S calibrated at a constant flow-rate of  $700 \text{ mL min}^{-1}$  following EN 14662-2 (UNE-EN2, 2006) guidelines for the determination of VOCs in air. Moreover, due to the impossibility of transporting the sampler to an atmosphere of high 1,3-butadiene concentrations, the breakthrough assays were performed by spiking charcoal tubes to obtain a final concentration of 10 ng injected in the GC as described in Section 2.3. Afterwards, the spiked tubes were

subjected to different sampling times, between 1 and 24 h ( $700 \text{ mL min}^{-1}$ ), with the final sampling volume ranging from 42 to 1,008 L. The results were compared with those obtained immediately after spiking charcoal tubes. As shown in Fig. 2, a progressive increase in the percentage of 1,3-butadiene in the back-up section was observed up to 50% at a sampling time of 8 h. Meanwhile, at 12 h, the percentage of 1,3-butadiene in the back-up section was higher than in the adsorption section. After 24 h of sampling, more than 50% of 1,3-butadiene was lost. A sampling time of 1 h under a constant flow-rate of  $700 \text{ mL min}^{-1}$  (42 L) was finally chosen as optimal. Therefore, the obtained results

are clear evidence that 1,3-butadiene cannot be determined along with other VOCs following the standard method described in EN 14662-2 (UNE-EN2, 2006).

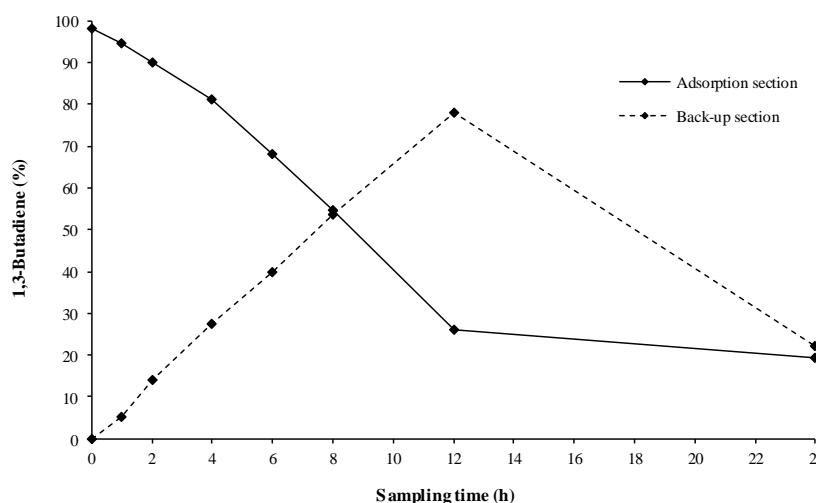
The effect of RH% on the sampling of 1,3-butadiene with charcoal tubes was not studied because of the presence of a trap in the sampler that was strategically installed in the air inlet to prevent water getting into the sampling tubes.

The stability of 1,3-butadiene once inside the charcoal tube was also studied by spiking charcoal tubes with 1,3-butadiene (10 ng injected in GC), then storing them in hermetic glass jars at -20 °C until analysis, the same procedure used to preserve the charcoal tubes used for VOCs samplings (Ramírez et al., 2010). The spiked tubes were left

in the fridge for a day and from 1 week to 4 weeks, and the results were compared with those obtained immediately after spiking. Regardless of the storage time, 98% ± 2% ( $n=15$ ) of the spiked 1,3-butadiene was found in the adsorption section of the charcoal tube. Meanwhile, 1,3-butadiene was not detected in any of the back-up sections analysed. In light of the obtained results, the same storage precautions applied for VOCs (UNE-EN2, 2006; Ramírez et al., 2010) can be applied to preserve 1,3-butadiene for at least 4 weeks without any degradation or losses by diffusion.

### 3.2. Evaluation of the TD method

As well as sampling parameters that could affect 1,3-butadiene retention in TD tubes such as the sample volume and the humidity level, the optimization of



**Fig. 2.** Evolution of 1,3-butadiene percentages when Orbo<sup>TM</sup>-32 tubes (LD method) were subjected to different sampling times between 1 h and 24 h (700 mL min<sup>-1</sup>). Orbo<sup>TM</sup>-32 tubes spiked to obtain a final concentration of 10 ng (1 µL) injected in the GC.

both the spiking procedure and the TD was shown to be a critical step for the quantification and desorption of 1,3-butadiene from TD tubes.

### 3.2.1. Optimization of the TD

The desorption parameters were adapted from previous literature based on the determination of a wide range of VOCs in air samples (Ramírez et al., 2010; Gallego et al., 2011). Tests were performed by spiking the sorbent tubes with 10 ng of 1,3-butadiene. The initial TD conditions applied were: tube desorption time: 10 min; tube desorption temperature: 330 °C; desorption flow-rate: 50 mL min<sup>-1</sup> in split mode: 5 mL min<sup>-1</sup>; cold trap: -30 °C; heating trap: 330 °C; trap desorption time: 10 min; split during trap desorption: 5 mL min<sup>-1</sup>. As the cold trap used in this study (general-purpose carbon trap) was different from the cold trap used in the literature (general-purpose hydrophobic Tenax/Carbograph trap), some TD parameters such as the tube desorption flow and time and desorption mode (split/splitless) were optimized. Other parameters, such as the tube and trap desorption temperature, were applied according to the maximum recommended by the supplier. Based on previous studies (Gallego et al., 2011; Sakurai et al., 2013) and to prevent losses of 1,3-butadiene, the cold trap temperature was set at -30 °C. Moreover, to prevent trap and column contamination and extend their lifetimes, a split ratio of 5 mL min<sup>-1</sup> was applied during trap desorption, thereby ensuring the total desorption of

1,3-butadiene without decreasing sensitivity.

Firstly, different tube desorption times (5, 10 and 15 min) were tested, while the other parameters were kept as stated above. The best responses for 1,3-butadiene were obtained at desorption times of 10 or 15 min. Since there were no significant differences between the responses obtained, 10 min was chosen for further experiments in order to optimize a shorter time for tube desorption.

The tube desorption flow was then tested in split mode (5 mL min<sup>-1</sup>) at 20, 50 and 100 mL min<sup>-1</sup>. No significant increase in desorption was observed when flow was risen from 20 to 100 mL min<sup>-1</sup>. However, a small decrease in 1,3-butadiene responses was observed at 100 mL min<sup>-1</sup> that shows a possible loss of 1,3-butadiene from the trap. Finally, desorption flow through the tap was set at 20 mL min<sup>-1</sup>. Therefore, the tube desorption at 20 mL min<sup>-1</sup> in splitless mode was tested. As expected, 1,3-butadiene responses were higher than those obtained in split mode (5 mL min<sup>-1</sup>). In order to improve the sensitivity of the methodology and allow the determination of 1,3-butadiene at trace levels in the atmosphere, the tube desorption optimal conditions were set at 20 mL min<sup>-1</sup> and splitless mode.

A carry-over experiment was checked under the optimized desorption conditions described in Suppl. Fig. 1 by performing a second desorption of a TD carbon tube (Carbotrap B, Carbopack X and

Carboxen 569) previously spiked at 10 ng. The responses for 1,3-butadiene found in the second desorption were lower than 5%. Consequently, the optimized desorption conditions were chosen as the best option.

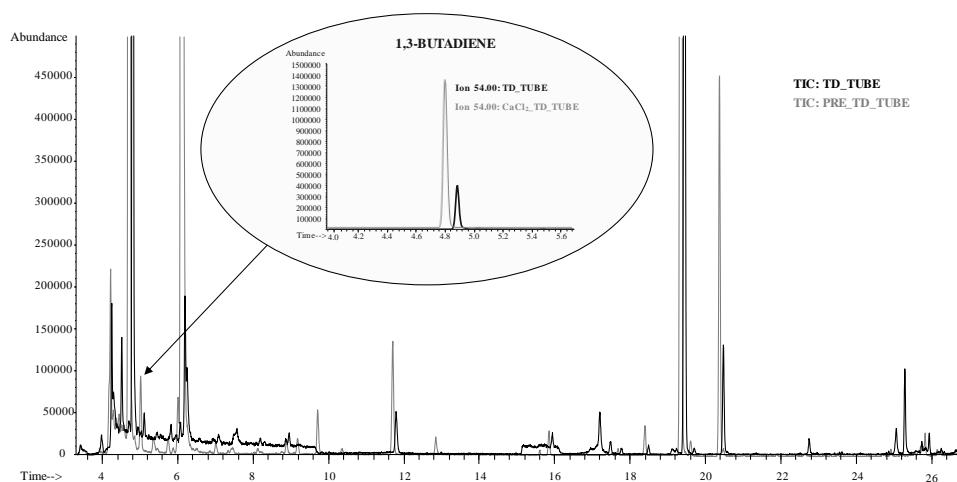
### 3.2.2. Optimization of the sampling

Before starting with the optimization of the sampling, blanks of the TD tubes were checked by analysing five freshly cleaned sorbent tubes under the same conditions as the samples (see Section 2.2.2). A total of three VOCs were found in TD tubes: benzene, toluene and naphthalene, all at low concentrations, which is in line with the blanks reported by Maceira *et al.* (Maceira et al., 2017). Meanwhile, 1,3-butadiene was not detected in any of the blanks analysed. The presence of the detected VOCs in the blanks did not interfere with the determination of 1,3-butadiene due to the differences in the retention time.

The effect of RH% in the sampling of 1,3-butadiene with TD tubes was then studied by performing samplings of 2 h and 50 mL min<sup>-1</sup> (6 L) at different RH% at an industrial atmosphere rich in 1,3-butadiene. Specifically, humidity test samples were collected in parallel by using two ACTI-VOC air sampling pumps. One of the samples was pumped directly into the adsorbent TD tube while the other one was connected to a pre-tube filled with a drying agent connected in series to an adsorbent TD tube through a PTFE tube connection. The humidity tests were performed with a drying pre-tube filled with 0.5 g of calcium chloride (CaCl<sub>2</sub>) and 0.1 g of

diatomaceous earth, as previously evaluated by Maceira *et al.* (Maceira et al., 2017) for the determination of VOCs in high humidity content atmospheres. The homemade drying pre-tubes used were activated by heating to 200 °C under a nitrogen gas flow of 100 mL min<sup>-1</sup> for 1 h before each sampling. Moreover, to check if 1,3-butadiene was retained in the drying pre-tube during sampling, a drying pre-tube was connected in series to a TD adsorbent tube spiked with 10 ng (*n*=3) under a flow-rate of pure helium of 50 mL min<sup>-1</sup> for 2 h. The results were compared with those obtained with a TD adsorbent tube spiked at the same concentration level under the same conditions and the recovery value for 1,3-butadiene was 98 ± 3%.

Overall, the results obtained using the pre-tube containing 0.5 g of CaCl<sub>2</sub> + 0.1 g of diatomaceous earth prior to the TD adsorbent tubes showed an improvement in the chromatogram baseline when atmospheric air with medium-high RH% (40-90%) was sampled. Therefore, as shown in Fig. 3, the signal of 1,3-butadiene was significantly increased in comparison to the results of the same sample taken without the drying pre-tube. The displacement of the retention time of 1,3-butadiene (≈ 0.5 min) observed when sampling at high RH% was also corrected by using the drying pre-tube. These results are in agreement with those obtained by Maceira *et al.* (Maceira et al., 2017) for the determination of VOC in medium-high RH% atmospheres with the same drying pre-tube and TD tubes and under the same chromatographic conditions.

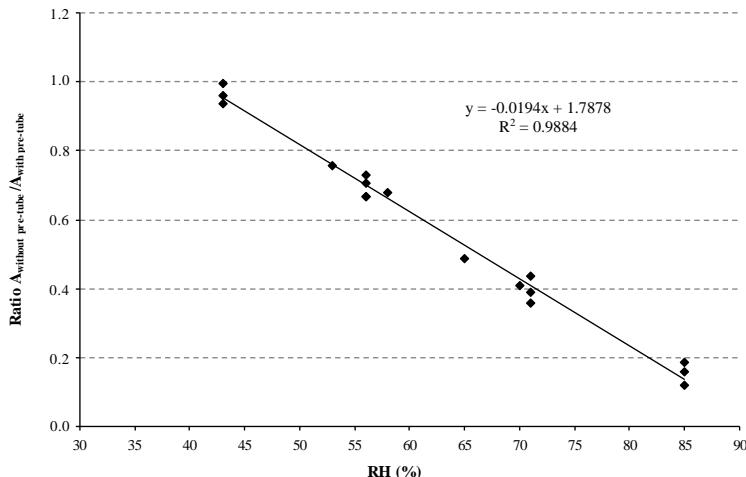


**Fig. 3.** Overlaid chromatograms corresponding to a TD adsorbent tube parallel sampling using  $\text{CaCl}_2$  pre-tube (grey line) and without it (black line). Samplings of 2 h ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) at an industrial atmosphere rich in 1,3-butadiene with a RH% of 91%.

Moreover, the effect of RH% on the retention of 1,3-butadiene in the TD adsorbent tube was evaluated by the correlation between the relative humidity at the time of the samplings and the quotient of the ratio between the results obtained from the samplings in parallel (with and without the  $\text{CaCl}_2$  pre-tube). As shown in Fig. 4, at RH% higher than 40% a clear linear decrease in the quotient of the ratios was observed, down to a minimum ratio value of  $0.16 \pm 0.04$  ( $n=3$ ) at an RH% of 85%. This tendency could be explained by the competition between the water molecules and 1,3-butadiene for the active sites of the adsorbent, which leads to a decrease in 1,3-butadiene concentrations when the  $\text{CaCl}_2$  pre-tube was not used. In the same way, Maceira *et al.* (Maceira et al., 2017) reported different behaviors for VOCs in the presence of ambient humidity at values higher than 40%. Some VOCs exhibited dispersion at high RH% without

displaying a clearly decrease while as happened with 1,3-butadiene a clear linear trend decreasing was found for benzene at RH% higher than 40%. Therefore, 1,3-butadiene could be included in the list of target VOCs of Maceira *et al.* (Maceira et al., 2017) without the need to modify any parameter of the sampling process and the TD-GC-MS as well.

Subsequently, breakthrough assays were carried out in parallel with and without a drying pre-tube to check the humidity effect and to set the TD method sampling volume as well. To do so, two sorbent TD tubes were connected in series so that the back tube would retain 1,3-butadiene eluted from the front tube and they were spiked at 10 ng. Then, the spiked tubes were subjected to sampling times between 2 h and 24 h ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) in a suburban area affected by traffic and industry emissions with an average RH%

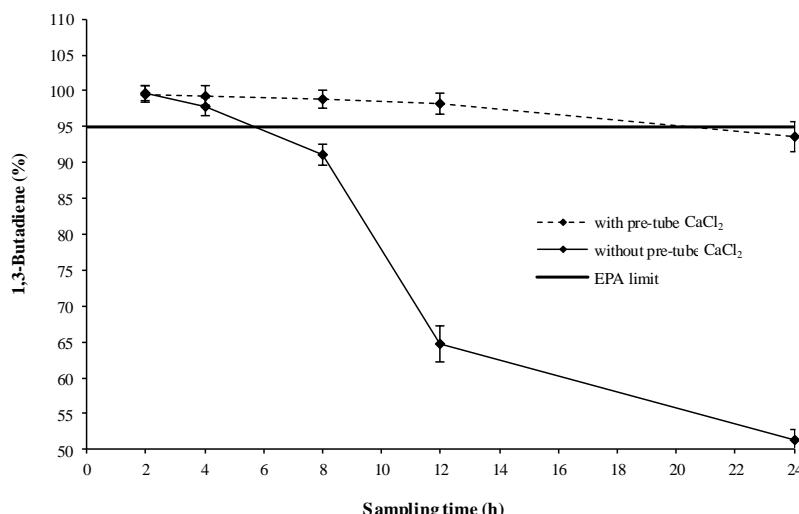


**Fig. 4.** Graph corresponding to the quotient between the results of graphitised carbon TD tubes parallel sampling using the  $\text{CaCl}_2$  pre-tube and without it vs. the relative humidity (%) at the sampling moment. Samplings of 2 h ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) at an industrial atmosphere rich in 1,3-butadiene.

between 56% and 68%. As shown in Fig. 5, working with the  $\text{CaCl}_2$  pre-tube it is possible to perform samplings up to 12 h, which meant a sampling volume of 36 L, because 1,3-butadiene was present in the second tube at a peak area that did not exceed the 5% recommended by the EPA (EPA, 1999). However, if the sampling is performed without the drying pre-tube the breakthrough volume decreases significantly to 4 h and a sampling volume of 12 L. These results show that the breakthrough volume of 1,3-butadiene is negatively affected by high RH% probably due to a sliding effect caused by the water molecules retained on the active sites of the TD tube. Moreover, as similar 1,3-butadiene breakthrough volumes (36–39 L) were found by Martin *et al.* (Martin *et al.*, 2005) with CarboPack X TD tubes, the usefulness of the  $\text{CaCl}_2$  pre-tube to prevent water getting into the TD tube

thus avoiding humidity effect was also corroborated.

The stability of 1,3-butadiene inside the TD tubes was also analysed during sampling and storage. To study the stability of 1,3-butadiene during sampling, the spiked samples (10 ng) used for the breakthrough assays with the drying pre-tube were evaluated. Regardless of the sampling time applied (2–24 h), 1,3-butadiene recoveries between  $98\pm3\%$  ( $n=15$ ) were found in the first tube, thus ruling out any degradation of 1,3-butadiene during sampling. These results confirm the findings of Martin *et al.* (Martin *et al.*) which postulated that 1,3-butadiene and ozone do not appear to react in the samplers, the reaction between them take place in the atmosphere. In addition, the stability of 1,3-butadiene over time was also analysed by spiking



**Fig. 5.** Percentage of 1,3-butadiene in the first tube at different sampling times between 2 h and 24 h ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) with and without the use of the  $\text{CaCl}_2$  drying pre-tube. Samplings were performed at a RH% between 56-68%. Graphitised carbon TD tubes were spiked at 10 ng ( $n=3$ ).

TD tubes with 10 ng of 1,3-butadiene and storing them in hermetic glass jars at room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) until analysis. The spiked TD tubes were left in the laboratory from 2 h to 1 month and the results were compared with those obtained immediately after spiking (10 ng). No significant differences were observed between the recoveries found after 2 h of storage or 1 month with recoveries higher than 95% in any case.

### 3.3. Validation

Linear range, instrumental limits of detection (LOD) and quantification (LOQ), recoveries, and intra-day and inter-day repeatability (expressed as % relative standard deviation) were the validation parameters evaluated. In light of the breakthrough results obtained

with charcoal tubes (42 L sampling volume), it was decided only to carry out the validation with the TD method. Moreover, in our opinion, the LD method can only compete with the TD method when working with a sampling volume of at least 1,000 L to counteract the dilution that takes place during LD.

Linear range, LOD and LOQ were obtained experimentally by spiking TD tubes at different levels following the procedure described in Section 2.3. The linear range started at the LOQ (defined as the lowest calibration point) and went up to 10 ng with a determination coefficient ( $r^2$ ) value of 0.9997. Moreover, a second calibration curve ranging between 10 ng and 250 ng ( $r^2= 0.9995$ ) was built to quantify air samples with high 1,3-butadiene concentrations. The LOD was calculated

as the concentration corresponding to three times the noise signal of the quantifier ion (ion 54 for 1,3-butadiene). As Table 1 shows, the LOD and LOQ for 1,3-butadiene working with TD tubes were of 0.05 ng and up to 0.10 ng, respectively. Table 1 also shows the MDLs and MQLs for 1,3-butadiene determination estimated from the LOD and LOQ and the sampling volume, 6 L and 36 L for sampling times of 2 h and 12 h, respectively (using  $\text{CaCl}_2$  drying pre-tube). The lowest MDLs and MQLs were found to be  $0.001 \mu\text{g m}^{-3}$  and  $0.003 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectively.

Recoveries were measured as the percentage recovery of the response

obtained by the analysis of  $n=5$  TD tubes spiked at 2.5 ng and 50 ng of 1,3-butadiene and compared to the response obtained by the direct injection of the same amount of 1,3-butadiene. As shown in Table 1, 1,3-butadiene recoveries were of  $98 \pm 5\%$  at 2.5 ng and of  $96 \pm 7\%$  at 50 ng. The method intra-day and inter-day repeatabilities were determined by spiking five TD tubes at two 1,3-butadiene concentration levels (2.5 ng and 50 ng) on the same day and on successive days, respectively. The method showed good precision, with intra-day repeatability values less than 10% at the concentration levels evaluated, while the inter-day

**Table 1.** Validation parameters obtained for the determination of 1,3-butadiene by means of thermal desorption gas-chromatography mass spectrometry detection (TD-GC-MS).

1,3- Butadiene		
Linear range (ng)	0.10-10	10-250
LOD (ng)	0.05	
LOQ (ng)	0.10	
MDL ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	0.01*	0.001**
MQL ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	0.02*	0.003**
Intra-day repeatability (RSD%, $n=5$ , 2.5 ng and 50 ng)	7	9
Inter-day repeatability (RSD%, $n=5$ , 2.5 ng and 50 ng)	12	15
Recoveries (%, $n=5$ , 2.5 ng and 50 ng)	98	96

\* MDL and MQL for a sampling volume of 6 L (2 h).

\*\* MDL and MQL for a sampling volume of 36 L (12 h).

repeatability values were found to be up to 15%.

### 3.4. Applications

The TD method was then used to analyse air samples from inside a 1,3-BPP and at three locations in the vicinity of the North Industrial Park in Tarragona (Spain) that may be influenced by the 1,3-BPP (El Morell, La Pobla de Mafumet and Puigdelfí). Due to the clear linear decrease in 1,3-butadiene in medium-high RH% atmospheres, samplings were performed at  $50 \text{ mL min}^{-1}$  for 2 h, with and without the  $\text{CaCl}_2$  drying pre-tube, between December 2016 and February 2017. Some critical meteorological conditions, such as RH%, prevailing wind direction and wind velocity, were also recorded by using a Kestrel Weather & Environmental meter 5500 from Kestrel (PA, USA). Due to the important role that ozone ( $\text{O}_3$ ) plays in 1,3-butadiene degradation (Kramp and Paulson, 2000),  $\text{O}_3$  concentrations were online registered with a  $\text{O}_3$  sampler 9810 from MCV (Collbató, Spain).

The concentrations ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) of all the samples analysed with and without the  $\text{CaCl}_2$  drying pre-tube as well as the meteorological conditions and ozone concentrations are shown in Table 2. The experimental ratio between the peak areas obtained with and without the use of pre-tube and the theoretical ratio calculated by the linear regression curve performed for 1,3-butadiene (Fig. 4) are also found in Table 2. In this respect, when the sampling is performed at RH% higher than 40%, the concentrations found using the  $\text{CaCl}_2$

drying pre-tube were higher than those working without it. The differences between the concentrations increase with the RH%, as confirmed by the decrease in the experimental and theoretical ratios at high RH%. Moreover, no significant differences were observed between the experimental and theoretical ratios, thus demonstrating the suitability of the pre-tube filled with  $\text{CaCl}_2$  for preventing losses of 1,3-butadiene during sampling at different sites and under diverse weather conditions.

With respect to 1,3-butadiene concentrations, as shown in Table 2, the highest 1,3-butadiene concentrations were found at Site 1, right in the middle of the 1,3-BPP, with a maximum value of  $225.4 \mu\text{g m}^{-3}$ . Moreover, 1,3-butadiene concentrations decreased gradually the further the sampling sites were from the 1,3-BPP, with a minimum 1,3-butadiene concentration of  $17.9 \mu\text{g m}^{-3}$  and down to  $1.75 \mu\text{g m}^{-3}$  at Site 2 and 3, respectively. The significant differences between the concentrations found at Site 3 (see Table 2) are clear evidence of the importance of the prevailing wind direction in the transportation of 1,3-butadiene. As shown in Fig. 1, Site 3 is located to the north-west (NW) of the 1,3-BPP and the highest concentration of 1,3-butadiene ( $12.51 \mu\text{g m}^{-3}$ ) was found with a prevailing south-easterly (SE) wind.

In the case of the three locations in the vicinity of the 1,3-BPP, the highest concentrations of 1,3-butadiene were found at El Morell (see Table 2). As the highest concentration of  $14.5 \mu\text{g m}^{-3}$  was found on the only day that the prevailing

**Table 2.** Concentrations of 1,3-butadiene found in air samples from a 1,3-BPP (Site 1-3) and at three locations in the vicinity of the North Industrial Park in Tarragona.

	RH%	$O_3$ ( $\mu g m^{-3}$ )	Prevailing wind direction	Wind velocity ( $m s^{-1}$ )	1,3-Butadiene ( $\mu g m^{-3}$ )		Experiment al ratio	Theoretical ratio*
					without pre-tube	with pre-tube		
SITE 1 (1,3-BPP)	Sample 1	65	58	W	2.7	84.7	217.1	0.39
	Sample 2	70	76	W	1.9	69.9	225.4	0.31
SITE 2 (100 m of 1,3-BPP)	Sample 1	53	58	S	2.3	28.2	37.1	0.76
	Sample 2	58	76	S	1.7	12.2	17.9	0.68
SITE 3 (300 m of 1,3-BPP)	Sample 1	85	12	SE	0.8	1.98	12.5	0.16
	Sample 2	88	43	S	0.5	0.31	1.75	0.18
El Morell (900 m of 1,3-BPP)	Sample 1	28	60	SE	1.0	3.80	4.08	0.93
	Sample 2	28	70	SE	0.6	2.01	2.24	0.90
La Pobla de Mafumet (900 m of 1,3-BPP)	Sample 3	53	68	ESE	1.0	11.3	14.5	0.78
	Sample 4	52	78	SE	1.3	0.24	0.31	0.77
Puigdelfí (1,300 m of 1,3-BPP)	Sample 1	64	45	E	1.1	0.19	0.30	0.63
	Sample 2	56	48	S/SW	0.6	0.12	0.19	0.63
	Sample 3	39	37	E	1	0.41	0.45	0.91
Calculated by the application of the linear regression showed at Fig. 4.								

\*Calculated by the application of the linear regression showed at Fig. 4.

1,3-BPP = 1,3-butadiene production plant.

S= south, E= east, W= west, SE= south-east and SW= south-west

wind direction included both easterly (E) and south-easterly (SE) winds, the highest concentrations of 1,3-butadiene at El Morell are expected to be found with a prevailing E wind. Looking at Table 2, the same tendency was observed at La Pobla de Mafumet, with the highest concentration of 1,3-butadiene found with a prevailing E wind. Meanwhile, the distance from 1,3-BPP is the key factor in explaining the low values of 1,3-butadiene found in Puigdelfí samples, even under favorable weather conditions. Therefore, as shown in Table 2, O<sub>3</sub> concentration was found to be directly correlated with the 1,3-butadiene values found in each sample analysed. Concretely, 1,3-butadiene samples with a higher concentration of 1,3-butadiene showed lower concentration values of O<sub>3</sub>. However, future studies related to the determination of 1,3-butadiene degradation products depending on the concentration of O<sub>3</sub> in the atmosphere should be carried out to confirm these results.

#### 4. Conclusions

This study evaluates two analytical methods extensively used for the determination of VOCs in ambient air to determine 1,3-butadiene in urban and industrial atmospheres. Although the studied methods involve two steps, adsorptive enrichment on solid sorbents and sorbent desorption, the results showed that the crucial factor in the determination of 1,3-butadiene in air samples is the sampling or adsorption on the solid sorbent.

In this respect, breakthrough results for the LD method demonstrated that, unlike in the case of VOCs (sample volume of 1,000 L), only 42 L of air could be sampled (700 mL min<sup>-1</sup>) without losses of 1,3-butadiene. This meant that the LD method could not compete with the TD method in terms of method validation due to the dilution that takes place during LD. It also rules out the possibility of adding 1,3-butadiene to the target list of VOCs determined in air samples using the standard method EN 14662-2 (UNE-EN2, 2006) because the samplings are performed at 700 mL min<sup>-1</sup> for 24 h (sample volume 1,000 L) to achieve MDL and MQLs low enough to quantify the VOCs present at trace levels in urban and suburban atmospheres.

However, once the loss of the adsorption capacity of the TD tubes in high RH% atmospheres had been resolved with the use of a CaCl<sub>2</sub> drying pre-tube, the breakthrough results obtained with the TD method improved significantly, enabling the sampling of 1,3-butadiene between 2 h (6 L) and 12 h (36 L) at a sampling flow-rate of 50 mL min<sup>-1</sup> without losses. MDLs (0.01 and 0.001 µg m<sup>-3</sup>) and MQLs (0.02 and 0.003 µg m<sup>-3</sup>) were low enough for the determination of 1,3-butadiene present in urban and industrial atmospheres and intra-day and inter-day repeatability values were 7% and 12%, respectively.

The performance in the North Industrial Park in Tarragona demonstrated both the suitability of the TD method for the determination of 1,3-butadiene in urban and industrial

atmospheres and the efficiency of the CaCl<sub>2</sub> pre-tube for preventing water getting into sampling tubes during sampling at different sites and under diverse weather conditions. Overall, the results indicate that the TD method is the most suitable for the monitoring 1,3-butadiene emissions in the atmosphere.

### Acknowledgments

The authors wish to thank the personnel of the Departament de Territori i Sostenibilitat de la Generalitat de Catalunya a Tarragona and the Centre Tecnologic de la Química for their cooperation with all aspects of this study.

### REFERENCES

- AAQC, 2011. Ambient Air Quality Criteria. Proposal to Amend Ontario Regulation 419/05: Air Pollution-Local Air Quality made under the Environmental Protection Act to include an Ontario Air Standard for 1,3-Butadiene. <https://www.ebr.gov.on.ca/ERS-WEB-External/displaynoticecontent.do?noticeId=MTA2MTI5&statusId=MTY5OTM3&language=en> (accessed 20/02/2017).
- AEQT, 2016. Associació Empresarial Química de Tarragona: <http://www.aeqt.com>. (accessed 24/10/2016).
- AQS, 2007. The Air Quality Strategy for England, Scotland, Wales, and Northern Ireland (volume 1). Government of United Kingdom. <https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment>
- \_data/file/69336/pb12654-air-quality-strategy-vol1-070712.pdf (accessed 20/02/2017).
- Carrieri, M., Bartolucci, G. B., Paci, E., Sacco, P., Pigini, D., Zaratin, L., Cottica, D., Scapellato, M. L. and Tranfo, G., 2014. Validation of a radial diffusive sampler for measuring occupational exposure to 1,3-butadiene. *J. Chromatogr. A* 1353, 114-120.
- Cocheo, C., Boaretto, C., Pagani, D., Quaglio, F., Sacco, P., Zaratin, L. and Cottica, D., 2009. Field evaluation of thermal and chemical desorption BTEX radial diffusive sampler radiello compared with active (pumped) samplers for ambient air measurements. *J. Environ. Monitor.* 11, 297-306.
- Curren, K. C., Dann, T. F. and Wang, D. K., 2006. Ambient air 1,3-butadiene concentrations in Canada (1995-2003): seasonal, day of week variations, trends, and source influences. *Atmos. Environ.* 40, 170-181.
- Czader, B. H. and Rappenglück, B., 2015. Modeling 1,3-butadiene in urban and industrial areas. *Atmos. Environ.* 102, 30-42.
- Doyle, M., Sexton, K. G., Jeffries, H., Bridge, K. and Jaspers, I., 2004. Effects of 1,3-butadiene, isoprene, and their photochemical degradation products on human lung cells. *Environ. Health Perspect.* 112, 1488-1495.
- Doyle, M., Sexton, K. G., Jeffries, H. and Jaspers, I., 2007. Atmospheric photochemical transformation

- enhance 1,3-butadiene-induced inflammatory responses in human epithelial cells: The role of ozone and other photochemical degradation products. *Chem. Biol. Interact.* 166, 163-169.
- EPA, 2009. Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants, 1,3-butadiene CAS: 106-99-0.
- EPA, 1999. Compendium Method TO-17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes EPA/625/R-96/010b.
- Gallego, E., Roca, F. J., Perales, J. F. and Guardino, X., 2011. Comparative study of the adsorption performance of an active multi-sorbent bed tube (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Radiello diffusive sampler for the analysis of VOCs. *Talanta* 85, 662-672.
- Gallego, E., Roca, F. J., Perales, J. F., Guardino, X., Gadea, E. and Garrote, P., 2016. Impact of formaldehyde and VOCs from waste treatment plants upon the ambient air nearby an urban area (Spain). *Sci. Total Environ.* 568, 369-380.
- Kramp, F. and Paulson, S. E., 2000. The gas phase reaction of ozone with 1,3-butadiene: formation yields of some toxic products. *Atmos. Environ.* 34, 35-43.
- Król, S., Zabiegala, B. and Namiesnik, J., 2010. Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation. *Trends Anal. Chem.* 29, 1101-1112.
- Maceira, A., Vallecillos, L., Borrull, F. and Marcé, R. M., 2017. New approach to resolve the humidity problem in VOC determination in outdoor air samples using solid adsorbent tubes followed by TD-GC-MS. *Sci. Total Environ.* 599-600, 1718-1727.
- Martin, N. A., Duckworth, P., Henderson, M. H., Swann, N. R. W., Granshaw, S. T., Lipscombe, R. P. and Goody, B. A., 2005. Measurements of environmental 1,3-butadiene with pumped and diffusive samplers using the sorbent Carbopack X. *Atmos. Environ.* 39, 1069-1077.
- McClenny, W. A., Oliver, K. D., Jacumin Jr, H. H., Hunter Daughtrey Jr, E. and Whitaker, D. A., 2005. 24h diffusive sampling of toxic VOCs in air onto Carbopack X solid adsorbent followed by thermal desorption /GC/MS analysis-laboratory studies. *J. Environ. Monitor.* 7, 248-256.
- NAAQG, 2013. New Zealand National Ambient Air Quality Guidelines, Air quality science factsheet; 1,3-butadiene: <http://ecan.govt.nz/publications/Reports/air-quality-factsheet-butadiene.pdf> (accessed 20/02/2017).
- NIOSH, 1994. Manual of Analytical Methods (NMAM), Method 1024, 4th Ed.
- NIOSH, 2003. Method 1500, Issue 3 NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM).
- OSHA, 1987. Sampling and Analytical Methods for Benzene Monitoring and Measurement Procedures-1910.1028 App D.

OSHA, 1995. Sampling and Analytical Methods for 1,3-butadiene, 1910.1051 App D.

Ramírez, N., Cuadras, A., Rovira, E., Borrull, F. and Marcé, R. M., 2010. Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air. *Talanta* 82, 719-727.

RAR, 2002. Summary Risk Assessment Report for 1,3-butadiene, CAS: 106-99-0 (European Comission). Special Publication I.02.110 2-6.

Ras, M. R., Borrull, F. and Marcé, R. M., 2009. Sampling and pre-concentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *Trends Anal. Chem.* 28, 347-361.

Sakurai, K., Miyake, Y. and Amagai, T., 2013. Reliable passive sampling

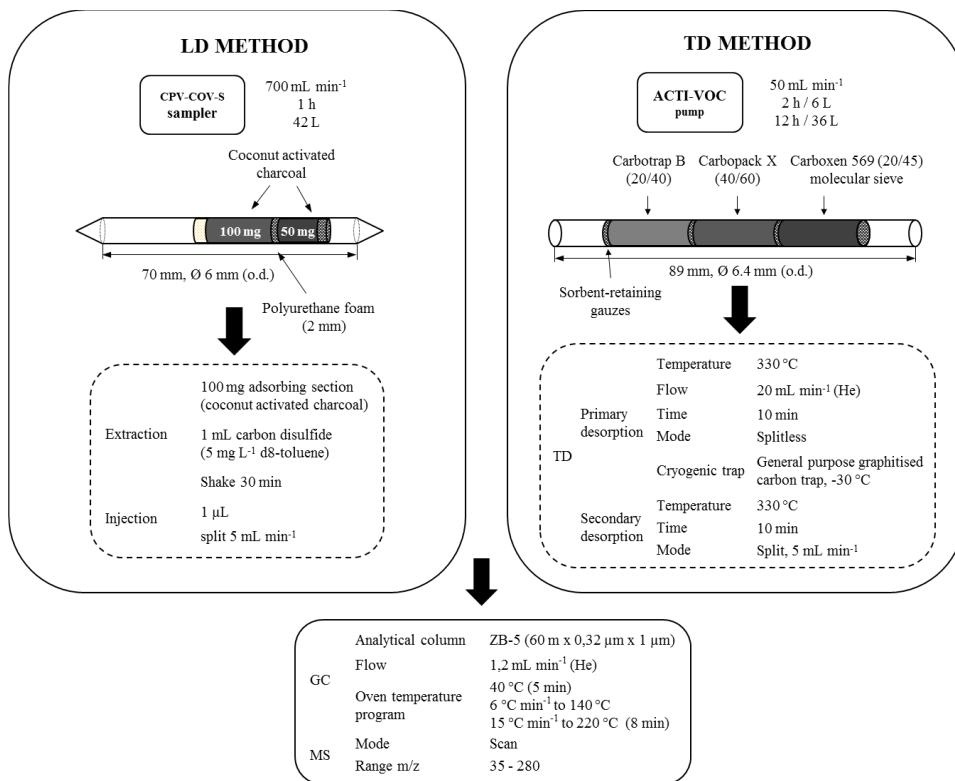
method for determining outdoor 1,3-butadiene concentrations in air. *Atmos. Environ.* 80, 198-203.

UNE-EN1, 2006. UNE-EN 14662-1:2006 Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Parte 1: Muestreo por aspiración seguido de desorción térmica y cromatografía de gases.

UNE-EN2, 2006. UNE-EN 14662-2:2006, Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Parte 2: Muestreo por aspiración seguido de desorción por disolvente y cromatografía de gases.

Wang, D. K. W. and Austin, C. C., 2006. Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview. *Anal. Bioanal. Chem.* 386, 1089-1098.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL



Suppl. Fig. 1. Schematic of LD and TD methods.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

### **3.1.3. Discussió dels resultats**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

Tot i que els resultats obtinguts a la part experimental dels estudis presentats en aquesta secció ja han estat comentats i discutits en els seus respectius articles, en aquest apartat se'n resumeixen i discuteixen els aspectes més importants. La investigació presentada en aquesta secció mostra una comparació entre dos tipus de tubs multi-adsorbents i una possible solució, la qual és ràpida, econòmica i de fàcil ús, per tal d'afrontar la problemàtica observada en els mostrejos amb els tubs amb adsorbents sòlids els quals mostren diversos problemes analítics quan la humitat relativa ambiental és mitjana-alta. Per altra banda, també mostra una evaluació de dues tècniques de mostreig diferents per a la determinació de l'1,3-butadiè en atmosferes exteriors.

Per una banda, i com ja s'ha comentat anteriorment, l'ús de tubs reblerts amb diferents tipus d'adsorbents sòlids i posterior desorció tèrmica (TD) està bastant generalitzat en el mostreig de diversos tipus de contaminants orgànics presents en la fase gasosa de l'aire, ja que en comparació amb un únic adsorbent, aquests presenten una diversitat de característiques i, per tant, poden cobrir una gamma més àmplia de compostos [1,2]. Tot i aquest clar avantatge en la retenció de compostos amb diferents propietats fisicoquímiques, s'ha observat que, depenent dels tipus d'adsorbents emprats, també poden presentar alguns desavantatges quan es mostreja en ambients amb humitats relativament altes [3,4], sent els basats en polímers porosos i en carbons grafititzats els menys afectats [5]. En canvi, altres autors no han reportat cap problema significatiu associat amb aquest fet en cap dels adsorbents utilitzats [6,7]. Per tal de comprovar-ho, els tipus de tubs multi-adsorbents comercials evaluats per a la determinació de 90 VOCs van ser: uns basats en un polímer porós i un carbó grafititzat (Tenax TA/Carbograph 1TD, TC) i els altres en 2 tipus de carbons grafititzats i un tamís molecular de carbó (Carbotrap B/Carbopack X/Carboxen 569, CCC). Els mètodes utilitzats per a cada tipus de tub van ser adaptats de treballs anteriors [6,8], respectivament.

Com era d'esperar, els resultats obtinguts van demostrar que els tubs de TC no es veien afectats pel percentatge d'humitat relativa ambiental, obtenint cromatogrames sense distorsions en la línia base i mantenint constants les concentracions mesurades dels compostos estudiats en els diferents percentatges d'humitat mostrejats. Pel contrari, els tubs de CCC sí que van mostrar deformacions en la línia base dels cromatogrames i augment dels temps de retenció a mesura que s'analitzaven mostres preses a humitats del 40% o superiors. Aquest fet demostra l'existència de problemes en el mostreig i/o determinació dels compostos en mostres amb humitats mitjanes-altes, la qual cosa era confirmada observant la variabilitat en les concentracions obtingudes. Aquesta problemàtica amb la humitat ambiental ha estat també confirmada en estudis més recents realitzats amb diversos tipus de tubs adsorbents [9,10]. A més a més, cal destacar

que els tubs de CCC en comparació amb els de TC van presentar un nivell d'artefactes més baix i que a més, tenen una capacitat de retenció més elevada i, per tant, van presentar un volum de ruptura més elevat (6 L vs. 2.64 L) la qual cosa permet preconcentrar volums d'aire més elevats sense pèrdues dels compostos en el mostreig i obtenint límits de detecció i quantificació més baixos.

En aquest sentit doncs, l'estrategia presentada per tal d'evitar l'entrada de l'aigua ambiental als tubs de CCC va ser una proposta més fàcil, robusta i assequible en comparació amb les existents a la bibliografia [4,11,12]. En vista dels resultats obtinguts, s'ha observat que d'entre els diferents materials dessecants testejats, el gel de sílice i el tamís molecular retenien la majoria de compostos d'interès, mentre que el CaCl<sub>2</sub> deixava passar els compostos (%R >80%) i no presentava uns nivells elevats en els seus blancs (<LOQ). Per tant, quan es va aplicar aquesta metodologia a mostres reals es va observar una millora significativa en la línia base, ja que no entrava aigua al sistema cromatogràfic, així com també es van detectar més compostos d'interès i àrees més elevades en comparació sense fer servir el pre-tub dessecant.

De la mateixa manera, cal destacar també que es va observar que no tots els compostos es veien afectats de la mateixa manera per la humitat ambiental present en el mostreig. Per exemple, es va observar que hi va haver compostos que presentaven una clara tendència lineal decreixent mentre la humitat augmentava, com era el cas del benzè. En canvi, altres mostraven una dispersió aleatòria en tots els resultats obtinguts amb humitats superiors al 40% i d'altres que van mostrar dispersió en els resultats amb una lleugera disminució a percentatges més elevats d'humitat. En general, els compostos més volàtils van ser els que van mostrar un efecte més elevat per la humitat ambiental.

A més a més, tal com s'esperava, es va observar que la relació entre els resultats obtinguts amb el pre-tub de CaCl<sub>2</sub> + el tub de CCC i els obtinguts amb els tubs de TC va ser propera al 100% pels compostos detectats, la qual cosa volia dir que no hi havia diferències significatives entre ells. De la mateixa manera, la majoria de les ratios entre les concentracions trobades amb els tubs de CCC sense i amb pre-tub van estar entre el 40 i el 75%, fet que evidenciava i confirmava la necessitat de l'ús del pre-tub dessecant en el mostreig. A tall d'exemple, cal destacar que en els mostrejos al Port de Tarragona només es va avaluar el cas del benzè a causa de la problemàtica intrínseca de transport i emmagatzematge d'aquest producte. Es van trobar concentracions de fins a 41.1 i 26.6 µg m<sup>-3</sup> fent servir els pre-tubs dessecants, mentre que 8.3 i 4.1 µg m<sup>-3</sup> van ser les concentracions trobades fent servir només els tubs de CCC, respectivament. Així doncs, es va demostrar l'aplicabilitat dels dos mètodes en la determinació de 90 VOCs,

evidenciant que els resultats obtinguts amb tubs de TC no estan afectats per la humitat mentre que, si es fan servir els tubs de CCC per tal d'augmentar el volum de mostra i poder disminuir els límits del mètode, aquests necessitaran un pre-tub dessecant de  $\text{CaCl}_2$  per evitar l'entrada de l'aigua ambiental al tub de mostreig i, així poder proporcionar uns resultats més ajustats als reals.

Per altra banda, el mètode amb tubs de CCC esmentat anteriorment va ser adaptat per a la determinació de l'1,3-butadiè degut a la seva elevada toxicitat, així com també per la seva presència al polígon Nord i per tant, poder-lo incloure a la llista de VOCs a analitzar del nostre grup de recerca. A més a més, també es va comparar el rendiment analític amb l'obtingut fent servir el mètode estàndard oficial que utilitza la desorció líquida [13]. Cal destacar que els tubs emprats en aquest mètode estan reblerts de carbó vegetal de coco activat, que com ja s'ha comentat a la introducció és un adsorbent amb una alta capacitat de retenció i pot preconcentrar volums de fins a 1000 L d'aire. Tot i això, la mostra és diluïda amb el dissolvent d'extracció (augmenten els límits del mètode) i els compostos polars i làbils (com l'1,3-butadiè) normalment presenten una baixa retenció degut a la presència d'altres espècies polars o al vapor d'aigua [14]. Tanmateix, el mostrejador automàtic utilitzat per aquest tipus de tubs presenta una trampa estratègicament instal·lada a l'entrada d'aire per tal de prevenir l'entrada d'aigua al tub. És important destacar també que per l'anàlisi de l'1,3-butadiè la trampa criogènica utilitzada a l'equip de TD necessitava estar refredada a -30 °C per tal d'aconseguir la màxima retenció d'aquest compost per a la seva preconcentració.

Com era d'esperar, els resultats obtinguts van mostrar que amb els tubs de carbó vegetal a mesura que s'augmentava el temps de mostreig, el percentatge de pèrdua d'1,3-butadiè era més elevat, arribant a perdre's gairebé el 50% passades les 8 hores (336 L) i sent d'1 hora (42 L) el volum de ruptura òptim. Per tant, els resultats obtinguts evidencien que l'1,3-butadiè no pot ser inclòs a la llista dels VOCs que es determinen mitjançant aquest mètode oficial. En canvi, emprant els tubs de CCC es va observar que, si la humitat era mitjana-alta i no es feia servir el pre-tub de  $\text{CaCl}_2$  el volum màxim d'aire que es podia mostrejar sense pèrdues era de 12 L (4 h a 50 ml min<sup>-1</sup>), mentre que si es feia servir es podien mostrejar volums de fins a 36 L (12 h). Igual que en l'altre treball, es va observar una millora de la línia base, del temps de retenció i un augment significatiu de l'àrea del compost. A més a més, igual que en el cas del benzè, es va observar una clara tendència decreixent lineal en els resultats a mesura que augmentava el percentatge d'humitat relativa durant el mostreig. Així doncs, l'1,3-butadiè es podria incloure a la llista de VOCs objectiu esmentada anteriorment sense que es modifiqui cap paràmetre del

mostreig ni de la determinació per TD-GC-MS, només disminuir la temperatura de la trampa criogènica a -30 °C.

Pel que fa a l'estabilitat, els resultats obtinguts van mostrar que l'1,3-butadiè és estable en els tubs de carbó vegetal durant almenys 4 setmanes al congelador (-20 °C), sense patir cap degradació ni pèrdues per difusió (98% ± 2%, n=15). En canvi, en el cas dels tubs de CCC es va observar que independentment del temps de mostreig aplicat, la quantitat d'1,3-butadiè present dins del tub es manté constant, confirmant així que aquest no reacciona amb l' $O_3$  de l'ambient dins del tub de mostreig, si no que la reacció es duu a terme a l'atmosfera. A més a més, també es va observar que l'1,3-butadiè és estable fins a 1 mes dins del tub a temperatura ambient, amb més del 95% de recuperació en qualsevol cas.

Tanmateix, les mostres preses dins de la planta de producció d'1,3-butadiè i a tres poblacions properes a aquest complex industrial: El Morell, La Pobla de Mafumet i Puigdelfí (tal com es pot veure en el mapa de l'article), van mostrar concentracions màximes de fins a 225.4  $\mu\text{g m}^{-3}$  al mig de la planta, que van anar disminuint a mesura que s'allunyava del centre; 37.1  $\mu\text{g m}^{-3}$  a 100 m i 12.5  $\mu\text{g m}^{-3}$  a 300 m. Les concentracions trobades a les poblacions van ser significativament inferiors, amb valors màxims de 14.5  $\mu\text{g m}^{-3}$  (El Morell, 900 m), 0.45  $\mu\text{g m}^{-3}$  (La Pobla de Mafumet, 900 m) i 0.23  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Puigdelfí, 1200 m). Aquests valors de concentració trobats són similars als reportats per Gallego et al. [15] durant els anys 2013 i 2016 en la mateixa zona industrial. Els autors també van observar una disminució en les concentracions a mesura que s'allunyaven del focus emissor, així com una elevada variabilitat degut a episodis de fugues. Així doncs, amb els resultats obtinguts es va poder observar que l'ús dels pre-tubs dessecants és necessari quan la humitat és superior al 40% per la correcta determinació de l'1,3-butadiè, també es va observar que la distància i la direcció del vent juga un paper important en el transport de l'1,3-butadiè un cop emès de la font d'origen, així com en els processos de difusió. A més a més, les concentracions d' $O_3$  en el moment del mostreig mostren una correlació amb els valors de concentració trobats d'1,3-butadiè, les mostres que presenten uns valors més elevats d'1,3-butadiè són aquelles que mostren uns valors més baixos d' $O_3$ . Aquest mateix fet el van reportar Sakurai et al. [16] els quals van observar que les concentracions d'1,3-butadiè augmentaven fins a 30 vegades fent servir un depurador d' $O_3$ . A més a més, en un estudi posterior realitzat per Vallecillos et al. [17] en el que van determinar l'1,3-butadiè i alguns dels seus productes de degradació en la mateixa zona del Camp de Tarragona, van destacar el paper que juga l' $O_3$  en la degradació quan es realitzen els mostrejos en dies no especialment ventosos, així com l'evidència de que la distància respecte del focus d'emissió afavoreix a la disminució de les

concentracions dels contaminants de l'aire altament reactius amb una vida curta, com ara l'1,3-butadiè i els seus productes de degradació.

Finalment, els dos estudis presentats en aquesta secció han demostrat l'elevada aplicabilitat del mostreig mitjançant l'enriquiment en tubs multi-adsorbents seguit de TD-GC-MS per la determinació simultània d'un ampli rang de VOCs en atmosferes influenciades industrialment, així com una estratègia per tal de solucionar la problemàtica associada als mostrejos amb alt contingut d'humitat ambiental per aquell tipus de tubs que els hi afecti i, per tant, sigui necessària.

## REFERÈNCIES

- [1] F.A. Franchina, G. Purcaro, A. Burklund, M. Beccaria, J.E. Hill, Evaluation of different adsorbent materials for the untargeted and targeted bacterial VOC analysis using GC $\times$ GC-MS, *Anal. Chim. Acta.* 1066 (2019) 146–153. doi:10.1016/j.aca.2019.03.027.
- [2] C. Veenaas, M. Ripszam, P. Haglund, Analysis of volatile organic compounds in indoor environments using thermal desorption with comprehensive two-dimensional gas chromatography and high-resolution time-of-flight mass spectrometry, *J. Sep. Sci.* 43 (2020) 1489–1498. doi:10.1002/jssc.201901103.
- [3] S.A. Idris, C. Robertson, M.A. Morris, L.T. Gibson, A comparative study of selected sorbents for sampling of aromatic VOCs from indoor air, *Anal. Methods.* 2 (2010) 1803–1809. doi:10.1039/c0ay00418a.
- [4] A. Kumar, I. Víden, Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air, *Environ. Monit. Assess.* 131 (2007) 301–321. doi:10.1007/s10661-006-9477-1.
- [5] G.K.S. Wong, S.J. Ng, R.D. Webster, Quantitative analysis of atmospheric volatile organic pollutants by thermal desorption gas chromatography mass spectrometry, *Anal. Methods.* 5 (2013) 219–230. doi:10.1039/C2AY25982F.
- [6] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carboback X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs), *Talanta.* 81 (2010) 916–924. doi:10.1016/j.talanta.2010.01.037.
- [7] V.M. Brown, D.R. Crump, N.T. Plant, I. Pengelly, Evaluation of the stability of a mixture of volatile organic compounds on sorbents for the determination of emissions from indoor materials and products using thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1350 (2014) 1–9. doi:10.1016/j.chroma.2014.05.011.
- [8] N. Ramirez, R.M. Marce, F. Borrull, Determination of volatile organic compounds in industrial wastewater plant air emissions by multi-sorbent adsorption and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry., *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 91 (2011) 911–928. doi:10.1080/03067310903584073.

- [9] M. Richter, E. Juritsch, O. Jann, Determination of recovery rates of adsorbents for sampling very volatile organic compounds (C<sub>1</sub>[sbnd]C<sub>6</sub>) in dry and humid air in the sub-ppb range by use of thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1626 (2020) 461389. doi:10.1016/j.chroma.2020.461389.
- [10] J.C. Soo, R.F. Lebouf, W.P. Chisholm, J. Nelson, J. Roberts, M.L. Kashon, E.G. Lee, M. Harper, Evaluation of Sorbent Sampling and Analysis Procedures for Acetone in Workplace Air: Variations of Concentration and Relative Humidity, *Ann. Work Expo. Heal.* 64 (2020) 96–105. doi:10.1093/annweh/wxz087.
- [11] P. Ciccioli, A. Cecinato, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Liberti, Use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography – mass spectrometry for the analysis of polar and non-polar C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub> hydrocarbons involved in photochemical smog formation, *J. High. Resolut. Chromatogr.* 15 (1992) 75–84. doi:10.1002/jhrc.1240150205.
- [12] C.M. Karbiwnyk, C.S. Mills, D. Helmig, J.W. Birks, Minimization of water vapor interference in the analysis of non-methane volatile organic compounds by solid adsorbent sampling, *J. Chromatogr. A.* 958 (2002) 219–229. doi:10.1016/S0021-9673(02)00307-2.
- [13] UNE-EN 14662-2, Ambient air quality - Standard method for measurement of benzene concentrations - Part 2 : Pumped sampling followed by solvent desorption and gas chromatography, (2006) 32–34.
- [14] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air, *Talanta.* 82 (2010) 719–727. doi:10.1016/j.talanta.2010.05.038.
- [15] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, E. Gadea, Outdoor air 1,3-butadiene monitoring near a petrochemical industry (Tarragona region) and in several Catalan urban areas using active multi-sorbent bed tubes and analysis through TD-GC/MS, *Sci. Total Environ.* 618 (2018) 1440–1448. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.280.
- [16] K. Sakurai, Y. Miyake, T. Amagai, Reliable passive-sampling method for determining outdoor 1,3-butadiene concentrations in air, *Atmos. Environ.* 80 (2013) 198–203. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.07.039.
- [17] L. Vallecillos, J. Sanmartin, R.M. Marcé, F. Borrull, Determination of 1,3-butadiene degradation products in air samples by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry, *Atmos. Environ.* 196 (2019) 95–102. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.10.010.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

**3.2. Compostos orgànics semivolàtils presents en la matèria particulada  
del aire exterior i avaluació de l'exposició i el risc pels humans**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

Com ja s'ha comentat a la introducció d'aquesta Tesi Doctoral, a més dels compostos orgànics volàtils (VOCs) hi ha altres tipus de compostos que contribueixen a la contaminació atmosfèrica. És per això que, per tal d'ampliar aquest estudi de contaminants orgànics presents en l'aire urbà i industrial del Camp de Tarragona, es va decidir d'incloure diferents famílies de compostos orgànics semivolàtils que poden estar presents de manera generalitzada degut a la seva elevada producció i ús i així com per la problemàtica industrial de la zona prèviament comentada. Tal com s'ha comentat a la introducció, la majoria dels compostos semivolàtils presents a l'atmosfera, independentment del seu origen (antropogènic o biogènic), poden adherir-se, totalment o parcial, a les partícules en suspensió existents a l'aire exterior, depenent de les característiques fisicoquímiques de cada compost (volatilitat, pes molecular, entre d'altres). Així doncs, és important la caracterització d'aquesta matèria particulada, ja que proporciona una idea general de les famílies de compostos que estan presents a l'atmosfera de la zona i que, per tant, poden ser emesos en diferents processos durant les activitats industrials i/o domèstiques, així com en la producció de diferents productes químics.

Tanmateix, i com s'ha comentat amb anterioritat, aquestes partícules en suspensió presents a l'aire poden ser respirades i inhalades per la població exposada i, per tant, que acabin penetrant dins del tracte respiratori a diferents profunditats, podent arribar als alvèols pulmonars i entrant a la circulació sanguínia, depenent de la mida de la partícula. Aquestes també poden passar al cervell a través dels nervis olfactius [1]. Per tant, aquestes partícules juntament amb els diferents tipus de compostos que hi estan adherits poden causar diversos efectes adversos sobre la salut dels humans [2]. Segons l'OMS, l'avaluació del risc per a la salut humana sobre els productes químics es refereix a mètodes i tècniques aplicades per a l'avaluació dels perills, l'exposició i danys que poden suposar aquests productes [3]. Així doncs, el risc per a la salut d'un contaminant orgànic depèn principalment de la concentració d'aquest compost present en el medi, l'exposició que té la persona al contaminant i la toxicitat de la substància química. En general, l'avaluació de l'exposició i el risc és una eina útil per tal d'estimar la perillositat d'aquests compostos pels habitants de la zona estudiada.

Pel que fa a les concentracions permeses d'aquests contaminants atmosfèrics en la fracció particulada de l'aire ( $PM_{10}$ ), actualment, l'únic compost que es troba regulat és el benzo[a]pirè degut als efectes nocius que se'n coneixen [4]. Tot i això, a banda dels PAHs, es poden trobar molts altres tipus de contaminants orgànics presents a l'atmosfera, com ara les dioxines (PCDDs), furans (PCDFs), bifenils i naftalens policlorats (PCBs i PCNs, respectivament), entre d'altres, dels quals també es coneix la seva elevada toxicitat en els

sistemes biològics [5]. A part d'aquests compostos, els quals han estat estudiats des de fa més temps, en els últims anys ha augmentat l'interès en altres tipus de famílies de compostos. És per això que en aquesta Tesi, es van considerar diferents famílies de compostos com els derivats de benzotiazola, benzotriazola i benzosulfonamida, diferents additius de plàstics (estabilitzadors UV, antioxidantis aromàtics i fenòlics i alguns dels seus productes de degradació), l'adipat i els èsters de l'àcid ftàlic (ftalats) i els èsters de l'àcid fosfòric (organofosfats) tenint en compte els diversos efectes adversos que presenten sobre la salut humana, el seu elevat ús i producció, així com basant-nos en estudis previs realitzats al propi grup de recerca sobre la presència de varis d'aquests contaminants en diferents matrius ambientals [6–8]. A més a més, com ja s'ha esmentat anteriorment, aquests compostos estudiats també formen part del projecte CTQ2017-84373-R concedit al nostre grup de recerca per a l'estudi d'aquests en diversos medis i matrius.

Així doncs, en aquesta secció es presenten tres estudis diferents per a la determinació dels contaminants orgànics esmentats anteriorment en mostres de partícules atmosfèriques ( $PM_{10}$ ) procedents de dues zones de mostreig, Constantí i del Port de Tarragona. Aquests punts van ser escollits degut a la seva proximitat als dos parcs industrials (Nord i Sud) que formen el complex industrial de Tarragona, així com també per la seva localització propera a les poblacions. Els contaminants orgànics adherits a aquestes partícules s'han extret fent servir la tècnica d'extracció amb líquids pressuritzats (PLE) i l'extracte obtingut s'ha analitzat per cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-MS). En cada treball es van optimitzar les condicions cromatogràfiques i d'extracció per als respectius compostos estudiats, així com es va validar el mètode analític desenvolupat.

D'altra banda, amb els resultats obtinguts de les mostres analitzades en cada treball, s'ha avaluat l'exposició a aquests compostos mitjançant la inhalació de la població propera a les zones mostrejades. Per a l'estudi, s'ha dividit aquesta població segons l'edat (nadons, nens i adults) i s'han simulat diferents escenaris d'exposició (baix, mitjà i alt) amb les concentracions trobades en cada zona. A més a més, també s'han estimat els riscs individualitzats pels compostos no cancerígens i cancerígens estudiats, d'aquells els quals es disposava de suficient informació toxicològica per poder realitzar els càlculs. Els valors obtinguts s'han comparat amb valors llindar proposats per diferents col·lectius, com per exemple la USEPA [9,10], per tal de poder avaluar l'impacte que tenen aquests compostos sobre la salut de les persones que hi estan exposades.

Finalment, els treballs presentats en aquesta secció determinen, per primer cop, diferents productes químics d'alt volum de producció presents a la matèria particulada

(PM<sub>10</sub>) de l'aire exterior, i posteriorment avaluen i estimen l'exposició i el risc associat a la inhalació d'aquests contaminants per la població de la zona. Els resultats dels diferents estudis han estat publicats a les revistes científiques *Chemosphere* 193 (2018) 557-566, *Journal of Hazardous Materials* 373 (2019) 649-659 i *Chemosphere* 252 (2020) 126514.

## REFERÈNCIES

- [1] M. Guxens, J. Sunyer, A review of epidemiological studies on neuropsychological effects of air pollution, *Swiss Med. Wkly.* 142 (2012) w13322. doi:10.4414/smw.2011.13322.
- [2] R.W. Atkinson, H.R. Anderson, J. Sunyer, J. Ayres, M. Baccini, J.M. Vonk, A. Boumghar, F. Forastiere, B. Forsberg, G. Touloumi, J. Schwartz, K. Katsouyanni, Acute Effects of Particulate Air Pollution on Respiratory Admissions, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 164 (2001) 1860–1866. doi:10.1164/rccm2010138.
- [3] WHO, Air Quality Guidelines for Europe Second Edition, 2000.
- [4] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, R.M. Marcé, F. Borrull, Risk assessment related to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particle phases near industrial sites, *Environ. Health Perspect.* 119 (2011) 1110–1116. doi:10.1289/ehp.1002855.
- [5] L. Yang, G. Liu, M. Zheng, R. Jin, Q. Zhu, Y. Zhao, X. Zhang, Y. Xu, Atmospheric occurrence and health risks of PCDD/Fs, polychlorinated biphenyls, and polychlorinated naphthalenes by air inhalation in metallurgical plants, *Sci. Total Environ.* 580 (2017) 1146–1154. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.12.071.
- [6] M. Aragón, R.M. Marcé, F. Borrull, Determination of phthalates and organophosphate esters in particulated material from harbour air samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta.* 101 (2012) 473–478. doi:10.1016/j.talanta.2012.09.062.
- [7] P. Herrero, F. Borrull, R.M. Marcé, E. Pocurull, A pressurised hot water extraction and liquid chromatography-high resolution mass spectrometry method to determine polar benzotriazole, benzothiazole and benzenesulfonamide derivates in sewage sludge, *J. Chromatogr. A.* 1355 (2014) 53–60. doi:10.1016/j.chroma.2014.05.086.
- [8] P. Herrero, F. Borrull, E. Pocurull, R.M. Marcé, Efficient tandem solid-phase extraction and liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method to determine polar benzotriazole, benzothiazole and benzenesulfonamide contaminants in environmental water samples, *J. Chromatogr. A.* 1309 (2013) 22–32. doi:10.1016/j.chroma.2013.08.018.
- [9] K. Asante-Duah, Public Health Risk Assessment for Human Exposure to Chemicals, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2002.
- [10] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Exposure Factors Handbook, (2011) 21–23.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

*3.2.1. Occurrence of benzothiazole, benzotriazole and benzenesulfonamide  
derivates in outdoor air particulate matter samples  
and human exposure assessment*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

## OCCURRENCE OF BENZOTHIAZOLE, BENZOTRIAZOLE AND BENZENESULFONAMIDE DERIVATES IN OUTDOOR AIR PARTICULATE MATTER SAMPLES AND HUMAN EXPOSURE ASSESSMENT

**Alba Maceira<sup>a</sup>, Rosa Maria Marcé<sup>a\*</sup>, Francesc Borrull<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry, Campus Sescelades,  
Faculty of Chemistry, Universitat Rovira i Virgili, Marcel·lí Domingo s/n,  
43007 Tarragona, Spain

<sup>b</sup> Centre Tecnològic de la Química, Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona, Spain

### **Abstract**



Benzothiazole (BTHs), benzotriazole (BTRs) and benzenesulfonamide (BSAs) derivates are high production volume chemicals and they are used in several industrial and household applications, therefore it is expected their occurrence in various environments, especially water and air. In this study we developed a method based on gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with pressurized liquid extraction (PLE) to simultaneously determine four BTR, five BTH and six BSA derivates in the particulate matter (PM<sub>10</sub>) of outdoor air samples collected in quartz fibre filters (QFFs). To the best of our knowledge, this is the first time these compounds have been determined in open ambient environments. Under optimised conditions, method recoveries at the lower and upper concentration levels (0.8 and 4.2 ng m<sup>-3</sup>) ranged from 70 to 120%, except for 1-H-benzothiazole and 2-chlorobenzothiazole, which were about 50%. The repeatability of the method was usually below 20% (n=3, %RSD) for both concentration levels. This method enables the contaminants to be detected at pg m<sup>-3</sup> concentration levels. Several samples from two different sites influenced by local industries showed that BTRs, followed by BTHs, were the most detected compounds, whereas BSAs were hardly found. The most frequently determined compounds were 1-H-benzothiazole, 2-chlorobenzothiazole, 1-H-benzotriazole, 2-hydroxibenzothiazole, 5,6-dimethyl-1-H-benzotriazole and the isomers 4- and 5-methyl-1-H-benzotriazole.

With the concentrations found, the human exposure assessment and health risk characterization via ambient inhalation were also evaluated taking into account different subpopulation groups classified by age for the two sampling points.

**Keywords:** Benzothiazoles, Benzotriazoles, Benzenesulfonamides, Gas chromatography-mass spectrometry, Human exposure, Outdoor air.

## 1. Introduction

Benzothiazole (BTH), benzotriazole (BTR) and benzenesulfonamide (BSA) derivates are produced at levels of over 1,000 tonnes per year in at least one member country of the *Organisation for Economic Co-operation and Development* (2009). They are among the so-called high-production volume chemicals and they have a wide range of applications in industry and household products. BTHs are used, for example, as corrosion inhibitors in antifreeze formulations, biocides in paper and leather manufacturing, vulcanisation accelerators in rubber production, fungicides and herbicides, ultraviolet light stabilizers in textiles and plastics, photosensitizers in photography, food flavouring agents, and in pharmaceuticals (Herrero et al., 2014b; Wan et al., 2016). BTRs are commonly used as corrosion inhibitors in defrosting fluids for aircraft, in antifreeze formulations for automobiles and industrial cooling systems, and as silver protection in household dishwashing agents (Herrero et al., 2014b; Xue et al., 2016). BSAs are widely used as plasticizers and intermediate products in the synthesis of sweeteners, pesticides and drugs. They can also be products of corrosion inhibiting agents and disinfectants (Herrero et al., 2014b; Naccarato et al., 2014).

Due to their extensive use, these chemicals may occur in various environmental media. Several authors have reported their presence in several environmental samples such as different types of waters (influent and effluent sewage (Herrero et al., 2013; Casado et al., 2014; Prebihalo et al., 2015; Salas et al., 2016), tap (Naccarato et al., 2014; Xu et al., 2015; Speltini et al., 2017), ground (Liu et al., 2011; Speltini et al., 2017), surface (Herrero et al., 2013; Casado et al., 2014; Naccarato et al., 2014; Xu et al., 2015; Salas et al., 2016), as well as in rain water and snow (Ferrey et al., 2018), agricultural and industrial soils (Speltini et al., 2016), biosolids and sewage sludge (Liu et al., 2011; Zhang et al., 2011; Montesdeoca-Espóna et al., 2013; Herrero et al., 2014a; Herrero et al., 2014c), wetlands, sediments and riverine runoffs (Ni et al., 2008; Matamoros et al., 2010; Carpinteiro et al., 2012), seafood (Trabalón et al., 2017), indoor dust (Kim et al., 2012; Wang et al., 2013; Ajibola et al., 2015), road tunnel particulate matter (Grung et al., 2016) and indoor air (Wan et al., 2016; Xue et al., 2016). Their presence has also been demonstrated in other samples, e.g. rubber from synthetic turf fields, playgrounds and pavers (Reddy and Quinn, 1997; Ginsberg et al., 2011; Llompart et al., 2013), and clothing textiles (Avagyan et al., 2015), from

which they can be released into the environment through pathways such as evaporation. This extensive detection in a large number of samples suggests potential human exposure, which is confirmed by the presence of these compounds in urine (Asimakopoulos et al., 2013b; Asimakopoulos et al., 2013c; Naccarato et al., 2014) and the exhaled breath of humans (García-Gómez et al., 2015). The biological effects on humans of some of these compounds have been demonstrated, though there is limited data on their toxicology (Asimakopoulos et al., 2013c; Herrero et al., 2014a). Various studies have reported that some compounds (especially 1-*H*-benzothiazole) may present high risk at sufficient exposure, with adverse effects on the liver and kidney and a risk of ailments such as dermatitis and respiratory irritation (Ginsberg et al., 2011; Asimakopoulos et al., 2013b; Avagyan et al., 2015; Wan et al., 2016).

The most common pathway to human exposure is the ingestion of foods, beverages and pharmaceuticals containing them. Another common pathway is inhalation, since some of these chemicals are present in tobacco smoke (Ginsberg et al., 2011). Their presence in the atmosphere may also be due to tyre erosion and volatilization in materials where they are present or in environmental waters, among others. They can therefore be found in the air in a particle-bound or gaseous state (Ginsberg et al., 2011). However, to the best of our knowledge, they have not yet been determined in outdoor air particulate matter samples ( $PM_{10}$ ), which can also be an important pathway to human exposure.

Due to their high water solubility, polar nature and relatively low volatility, liquid chromatography (LC) coupled to mass spectrometry (MS) or tandem mass spectrometry (MS/MS) is one of the analytical techniques used to determine these kinds of compounds. However, their polarity and the existence of isomeric species mean that several aspects should be taken into account (Herrero et al., 2014b). The main disadvantage of this technique is signal enhancement/suppression (the matrix effect) when electrospray ionization (ESI) is used (Herrero et al., 2014b). Another disadvantage is the difficulty in achieving good isomer separation. In several studies, two BSAs (*ortho*-toluenesulfonamide (*o*-TSA) and *para*-toluenesulfonamide (*p*-TSA)) and two BTRs (5-methyl-1-*H*-benzotriazole (5TTR) and 4-methyl-1-*H*-benzotriazole (4TTR)) were not completely separated and/or had to be quantified together (Asimakopoulos et al., 2013a; Herrero et al., 2014a; Herrero et al., 2014c). Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) or tandem mass spectrometry is therefore a useful alternative since it enables these isomeric compounds to be separated. This technique also has other advantages, such as higher selectivity and lower matrix effects (Xu et al., 2015). It therefore allows the separation of the above two couple of isomers and when the electron impact (EI) ionization technique is used it may reduce the matrix effect in comparison with LC-MS technique.

Various techniques have been used to extract BTRs, BTNs and BSAs from solid samples, including pressurised liquid extraction (PLE) (Llompart et al.,

2013; Herrero et al., 2014a; Trabalón et al., 2017), low-pressure microwave-assisted extraction (MAE) (Speltini et al., 2016), ultrasound-assisted solvent extraction (USAE) (Llompart et al., 2013; Avagyan et al., 2015), and liquid-solid extraction (LSE) based on QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) (Herrero et al., 2014c) or conventional methods (Zhang et al., 2011) (e.g. shaking or soxhlet). The latter two techniques do not require sophisticated equipment but in some cases recoveries are lower and extraction times and solvent consumption are higher than when PLE methods are used (Herrero et al., 2014b).

The main aim of this study is to develop an analytical method based on PLE followed by GC-MS to simultaneously determine five BTHs, four BTRs and six BSAs in PM<sub>10</sub> outdoor air samples from two locations influenced by industry. The lack of information about these compounds in outdoor air samples means that, for the very first time, the information obtained with this method may be useful for future research into their origin, distribution, and concentration levels. Moreover, human exposure through outdoor air inhalation for several age groups (infants, children and adults) was calculated on the basis of the concentrations measured in both microenvironments for three exposure scenarios. Risk characterization was calculated for 1-H-benzothiazole but, due to a lack of toxicological information, not for the others compounds.

## 2. Experimental part

### 2.1. Reagents and standards

The compounds studied included five BTRs: 1-H-benzotriazole (BTR), 4-methyl-1-H-benzotriazole (4TTR), 5-methyl-1-H-benzotriazole (5TTR), 5,6-dimethyl-1-H-benzotriazole (XTR), and 5-chloro-1-H-benzotriazole (CIBTR); five BTHs: 1-H-benzothiazole (BT), 2-aminobenzothiazole (NH<sub>2</sub>BT), 2-hydroxibenzothiazole (OHBT), 2-(methylthio)-benzothiazole (MeSBT) and 2-chlorobenzothiazole (CIBT); and six BSAs: benzenesulfonamide (BSA), *ortho*-toluenesulfonamide (*o*-TSA), *para*-toluenesulfonamide (*p*-TSA), *N*-methyl-*para*-toluenesulfonamide (Me-*p*-TSA), *N*-ethyl-*para*-toluene-sulfonamide (Et-*p*-TSA) and 4-bromo-benzenesulfonamide (BrBSA). All compounds were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). The chemical structure of the target compounds is shown in Table 1S. The internal standards used for each group of compounds were: benzotriazole-d<sub>4</sub> (BTR-d<sub>4</sub>) for BTRs, benzothiazole-d<sub>4</sub> (BT-d<sub>4</sub>) for BTHs and *para*-toluene-sulfonamide-d<sub>4</sub> (*p*-TSA-d<sub>4</sub>) for BSAs, all of which were purchased from Sigma-Aldrich. Individual stock solutions of 1000 mg L<sup>-1</sup> were prepared in methanol and stored at -20°C. A working mixture solution of all compounds was prepared weekly in ethyl acetate at 10 mg L<sup>-1</sup> and stored in the dark at 4°C until use.

Methanol, ethyl acetate, dichloromethane and n-hexane were GC grade with purity >99.9% and obtained from J.T. Baker (Deventer, Netherlands).

Nitrogen gas for PLE and helium gas for chromatographic analysis with a purity of 99.999% were obtained from Abelló Linde (Barcelona, Spain).

## 2.2. Sampling

PM<sub>10</sub> particulate matter samples of outdoor air from two sampling points with industrial influence were collected during March and April, 2017. Several samples ( $n=10$ ) were collected in Constantí (Tarragona, Spain), a town affected by its proximity to a petrochemical industrial estate. The other samples ( $n=10$ ) were taken in Tarragona harbour, which has a high impact from daily shipping leading to emissions of several kinds of particulate materials and continuous pollution due to road and train transport and ship exhaust. There is also a small refinery and a chemical products storage facility for import and export.

The samples taken in Constantí were collected using a MCV-PM10 High Volume Air Sampler (MCV S.A., Collbató, Barcelona) after a period of 24 h at a flow rate of *ca.* 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> on a PM<sub>10</sub> QMA micro-fibre quartz filter (150 mm Ø) supplied by Whatman (Maidstone, UK). The final total volume was roughly 720 m<sup>3</sup>.

The samples collected in Tarragona harbour were taken using a TE-6070 PM10 High Volume Air Sampler (Tisch Environmental, Inc., Village of Cleves, Ohio, USA). These samples were collected during 24 h at a flow rate of *ca.* 50 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> on a PM<sub>10</sub> QMA micro-fibre quartz filter (media 8 in. x 10 in.) also

supplied by Whatman. The final total volume was roughly 1,200 m<sup>3</sup>.

In both cases, the quartz fibre filter (QFFs) samples were wrapped in aluminium foil, protected with a sealable plastic bag, and kept in the freezer until analysis.

## 2.3. Extraction procedure

Accelerated Solvent Extraction equipment (ASE 350 from Dionex, Sunnyvale, CA, USA) was used to extract the target compounds collected in the filter of air particulate matter samples into an 11 mL stainless steel extraction cell.

A glass fibre filter was placed at the bottom of the PLE cell before 1 g of diatomaceous earth (Thermo Scientific, Barcelona, Spain) was added, followed by the PM<sub>10</sub> quartz fibre filter cut into small pieces and 1 g of diatomaceous earth, which filled the cell. The extraction solvent was ethyl acetate and the operating conditions were as follows: extraction temperature, 70 °C; extraction pressure, 1500 psi; preheating period time, 5 min; static extraction time, 5 min; number of extraction cycles, 1; final extraction volume, ~ 20 mL; flush volume, 80%; and nitrogen purge, 120 s. The extracts were concentrated to about 150 µL under a flow of nitrogen gas, and the internal standards were added at 2.5 mg L<sup>-1</sup> and made up to 1 mL with ethyl acetate. The final extract was filtered using a 0.22 µm PTFE micro filter (Scharlab, Barcelona, Spain) before being injected into the GC-MS system.

The filters from Constantí were analysed whole, whereas those from the Tarragona harbour were cut into two and only half of each filter was analysed.

#### 2.4. Chromatographic analysis

The GC-MS analyses were performed on a GCMS-QP2010 Ultra High Performance Gas Chromatograph Mass Spectrometer with an EI ionization source, simple quadrupole analyser and automatic injector (Shimadzu Corporation, Izasa S.A., Madrid, Spain). A Zebron ZB-5MSplus (5% phenyl-95% dimethylpolysiloxane) capillary column (30 m x 0.25 mm i.d.; 0.25 µm film thickness) from Phenomenex (Torrance, CA, USA) was used for the chromatographic separation. The inlet was set at 300 °C and automatic injections of 2 µL of extracts were performed in splitless mode. The helium carrier gas flow was set at 1.2 mL min<sup>-1</sup>. The oven temperature programme began at 80 °C, increased first to 180 °C at 10 °C min<sup>-1</sup> and then to 320 °C at 20 °C min<sup>-1</sup>, and kept at that temperature for 2 min, being 19 min the total time. The solvent cut time was 4 min. The ion source and GC-MS interface temperatures were set at 230 °C and 280 °C, respectively. MS acquisition was in selective ion monitoring (SIM) at an electron impact energy of 70 eV. Qualitative identification of the target compounds was based on the coincidence of the retention times and the ratio of quantifier to qualifier ions. Quantification was done by an internal standard method. Table 1 shows the retention times and the quantifier and qualifier ions for each compound.

#### 2.5. Calculations to exposure assessment via inhalation and health risk characterization

Concentrations of total  $\sum_5$  BTHs,  $\sum_4$  BTRs and  $\sum_6$  BSAs at each sampling point were used to estimate doses of human exposure [estimated daily intake (ng kg<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>)] for various subpopulation groups in the two microenvironments through ambient air inhalation and it was calculated as shown in Eq. 1 (Asante-Duah, 2002):

$$ADD(inh)_{ap} = \frac{C_{ap} \times IR \times RR \times ABS_a \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

(Eq. 1)

where  $ADD(inh)_{ap}$  is the average daily dose for each group of target compounds  $a$  via inhalation in the microenvironment  $p$  (ng kg<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>),  $C_{ap}$  is the concentration of  $a$  in the air samples in the microenvironment  $p$  (ng m<sup>-3</sup>),  $IR$  and  $BW$  are the inhalation rate (m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>) and body weight (kg), respectively,  $RR$  is the retention rate of inhaled air (%),  $ABS_a$  is the percentage of  $a$  absorbed into the bloodstream (%),  $ET$  is the exposure time (h day<sup>-1</sup>),  $EF$  is the exposure frequency (days years<sup>-1</sup>), and  $ED$  is the exposure duration (years).  $AT$  is the averaging time (period in days over which exposure is averaged): in this case, for the non-carcinogenic effects of human exposure via inhalation,  $AT$  is  $ED$  per 365 days year<sup>-1</sup>. Human exposure to BTHs, BTRs and BSAs was therefore reported using the sum of their exposure via inhalation and taking into account subpopulation groups, classified according to age (infant,

**Table 1.** Retention times, quantifier and qualifier ions, method detection limits (MDL) and method quantification limits (MQL) expressed in  $\text{pg m}^{-3}$ , recoveries (R, in %) and their repeatability (%RSD, n=3) in brackets for blank and sample filters for each target compound.

Compound	$t_{\text{R}}$ (min)	Quantifier ion	Qualifier ions <sup>a</sup>	MDL <sup>b</sup> ( $\text{pg m}^{-3}$ )	MQL <sup>b</sup> ( $\text{pg m}^{-3}$ )	R (%) <sup>b</sup>	
						Blank filters (%RSD, n=3) $0.8 \text{ ng m}^{-3}$	Air sample filters (%RSD, n=3) $4.2 \text{ ng m}^{-3}$
BT-d <sub>4</sub>	5.81	139	112 (29) 70 (21)	2.3	5.8	60 (9)	64 (2)
BT	5.84	135	108 (38) 69 (18)	2.9	7.2	50 (6)	45 (13)
CIBT	7.33	169	108 (44) 171 (37) 134 (24)				
BTR-d <sub>4</sub>	9.08	123	95 (71) 67 (47)				
BTR	9.11	119	91 (68) 64 (66)	12	31	94 (3)	92 (7)
4TTR	9.72	104	133 (75) 77 (37)	19	48	115 (3)	73 (2)
BSA	9.96	77	93 (33) 157 (29) 51 (26)	2.9	5.9	100 (7)	114 (2)
5TTR	10.28	104	133 (69) 77 (40)	151	377	102 (2)	87 (5)
NH <sub>2</sub> BT	10.53	150	96 (28) 123 (27)	18	46	96 (3)	63 (15)
MeSBT	10.54	181	148 (91) 108 (46)	1.5	3.9	83 (1)	88 (3)
<i>o</i> -TSA	10.73	90	106 (93) 91 (72) 65 (45)	1.3	3.1	95 (6)	97 (4)
CIBTR	10.95	153	63 (94) 125 (78) 90 (50)	-	-	-	-
<i>p</i> -TSA-d <sub>4</sub>	11.11	95	175 (28) 159 (24)				
<i>p</i> -TSA	11.12	91	155 (36) 65 (34) 171 (35)	60.4	120	101 (3)	94 (6)
Me- <i>p</i> -TSA	11.22	91	65 (28) 155 (19) 185 (18)	15	36	98 (5)	103 (8)
OHBT	11.24	151	123 (69) 96 (70)	3.8	7.6	97 (6)	87 (5)
Et- <i>p</i> -TSA	11.54	91	155 (70) 184 (36) 65 (29)	29	58	98 (4)	103 (1)
XTR	11.68	118	147 (75) 132 (19)	14	35	96 (1)	91 (4)
BrBSA	12.51	155	75 (95) 157 (93) 237 (62)	63	126	102 (7)	110 (13)

<sup>a</sup> Relative abundance in brackets.<sup>b</sup> MDL, MQL and recoveries were calculated for a sampling volume of 720  $\text{m}^3$ .

children and adult) and divided into off-site workers for adults and off-site residents, schoolchildren, and passers-by.

Health risk was calculated by dividing the average daily dose by a provisional daily intake (*p*-TDI) estimated from a reference dose (RfD) derived from a non-observed adverse effect level (NOAEL) and considering an uncertainty factor of 1,000 as a margin of safety. The equation used to characterize the risk was (Trabalón et al., 2017):

$$HR_{a_p} = \frac{ADD(inh)_{a_p}}{pTDI_a} \quad (\text{Eq.2})$$

where  $HR_{a_p}$  is the health risk due to inhalation exposure to the target compound  $a$  (%),  $ADD(inh)_{a_p}$  is the average daily dose for compound  $a$  via inhalation ( $\text{ng kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ), and  $pTDI_a$  is the provisional tolerable daily intake for the compound  $a$  ( $\text{ng kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ).

Three exposure scenarios – average (geometric mean), mean (median) and high (95th percentile) – for each microenvironment were simulated with the concentrations obtained. In addition, a typical human activity pattern was involved in these scenarios. Following USEPA criteria (Agency), 2000) for all human exposure and risk characterization calculations, BTHs, BTRs and BSAs found under the limits of detection (LODs) and the limits of quantification (LOQs) were considered as half the LOD or half the LOQ.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Method optimization

##### 3.1.1. GC-MS optimization

Two capillary columns, Zebron ZB-5MSplus and ZB-50 (both 30 m x 0.25 mm i.d.; 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness) from Phenomenex with different contents of phenyldimethylsiloxane (5% and 50%, respectively), were tested in order to optimise the separation of the target compounds. When Zebron ZB-50 was used, several temperature programmes were tested to separate the coeluted compounds. However, MeSBT and 5TTR, CIBTR and *o*-TSA, Me-*p*-TSA and OHBT, and Et-*p*-TSA, *p*-TSA and XTR were not separated from each other, as can be seen in Suppl. Figure 1. When Zebron ZB-5MSplus was used, analysis time was shorter, responses were higher, peak shapes were better and the coeluted compounds were better resolved than when Zebron ZB-50 was used. For these reasons, Zebron ZB-5MSplus was chosen for the chromatographic separation. However, even under the optimal oven temperature programme, the couples NH<sub>2</sub>BT and MeSBT and Me-*p*-TSA and OHBT coeluted but could be quantified separately due to differences in their molecular and fragment ions.

Instrumental validation parameters were evaluated. Both external and internal standard calibrations were tested but the latter was used because of their better precision and calibrations curves. The instrumental method was linear up to 5  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , except for BTR, 4TTR, MeSBT and XTR, which was up to

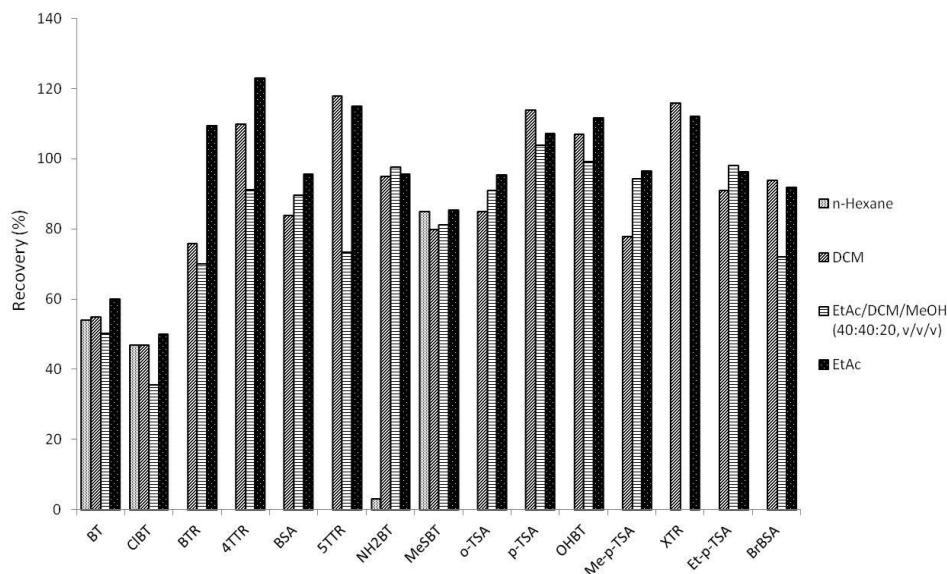
$2.5 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ , with determination coefficients ( $r^2$ ) above 0.995 for all compounds except XTR, for which  $r^2$  was 0.991. The lowest point of the calibration curves was the instrumental quantification limit (IQL) and it was more than 10 times the ratio of signal to noise. The lowest instrumental detection limits (IDL) were  $1 \text{ ng mL}^{-1}$  (BT, CiBT, MeSBT and *o*-TSA) and the highest IDL were  $100 \text{ ng mL}^{-1}$  (5TTR). IDLs were calculated as three times the ratio of signal to noise. For CiBTR, sensitivity was low when GC-MS was used and its lowest detection limit was  $2.5 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ . This compound was therefore not taken into account for further tests and was eliminated from the target compounds list. Therefore, GC was not suitable for this compound, being LC more suitable due to its higher sensitivity (Herrero et al., 2014b). Instrumental repeatability and reproducibility were calculated at  $0.5 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$  ( $n=3$ ) and were expressed as relative standard deviation (%RSD). Repeatability did not exceed 7% (10% for 5TTR), while the highest %RSD value for reproducibility between days was 14%, which corresponds to 4TTR.

### 3.1.2. PLE optimization

$\text{PM}_{10}$  QMA micro-fibre quartz filters (media 8 in. x 10 in.) were used to optimize the extraction procedure. The filters were cut into two parts. One half was extracted and analysed to check the presence of the compounds in the blanks. The other half was spiked with standard solutions of the studied compounds in ethyl acetate and after 2 hours of equilibration the filter was extracted.

The initial conditions were selected based on previous studies in which different BTHs, BTRs and BSAs were determined in various solid samples. According to those studies (Carpinteiro et al., 2010; Zhang et al., 2011; Llompart et al., 2013; Wan et al., 2016), initial PLE conditions were fixed at an extraction temperature of  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , a static time of 5 min, 1 cycle, a flush volume of 80% and 120 s of purge time. To optimize the extraction solvent, ethyl acetate, dichloromethane, n-hexane and a mixture of ethyl acetate /dichloromethane/methanol (40:40:20, v/v/v), to increase the polarity, were evaluated.

All the solvents tested showed that only BT was present below its LOQ in the blank filters, in agreement with literature (Wan et al., 2016). The other halves were then spiked with  $250 \mu\text{L}$  of a mixed solution of  $10 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$  in ethyl acetate and extraction took place with each solvent under the initial conditions, as previously described. All the extracts were evaporated to about  $150 \mu\text{L}$ , each internal standard (BTR-d<sub>4</sub>, BT-d<sub>4</sub> and *p*-TSA-d<sub>4</sub>) was added at a concentration of  $2.5 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ , and it was redissolved to 1 mL with ethyl acetate prior to analysis by GC-MS. The PLE extracts were not evaporated to dryness because of the possible evaporation of some target compounds (Herrero et al., 2013; Herrero et al., 2014a; Herrero et al., 2014c; Salas et al., 2016). The results were similar for all extraction solvents tested except n-hexane, which only extracted BT, CiBT and MeSBT with recoveries of 54, 47 and 85%, respectively. With the other solvents, all



**Figure 1.** Recoveries obtained with the initial PLE conditions for the different solvents tested.

the compounds were extracted with recoveries above 75%, except for BT and CIBT, which were close to 50%. However, ethyl acetate was chosen as the extraction solvent because the recoveries were slightly higher for most of the compounds (Figure 1). These results were similar to those obtained by Wan et al. (Wan et al., 2016), who obtained recovery values of over 60% for most compounds when using ethyl acetate in a conventional LSE to determine various BT derivates in indoor air samples using quartz fibre filters (QFFs).

To optimise the extraction temperature, higher (90 °C) and lower (50 °C) temperatures were tested. Recovery values increased only slightly when the temperature was increased, except for the tests at 90 °C, where the values showed a slight decrease. We

therefore selected an extraction temperature of 70 °C.

The extraction time was also evaluated at higher values but no improvements in the recovery values of the target compounds were observed. The number of extraction cycles was then tested. PLE extraction was applied with ethyl acetate at 70 °C with two extraction cycles of 5 min each in an attempt to improve the recoveries for BT and CIBT. The recoveries of all compounds with these PLE conditions were only roughly 5% better than with the procedure with one extraction cycle. We therefore selected one extraction cycle to save time.

Table 1 shows the recovery values for blank filters spiked with 250 µL of a mixed solution of 10 µg mL<sup>-1</sup> with the optimum PLE conditions and their

repeatability expressed as relative standard deviation in brackets (%RSD, n=3).

### 3.2. Method validation

The optimal method (PLE/GC-MS) was applied to sample filters to evaluate recovery in real air samples. To do so, PM<sub>10</sub> QMA micro-fibre quartz filters (media 8 in. x 10 in.) were divided into two parts. One of these was used to determine the concentration levels of the target compounds in the air samples and the other was spiked at a low and a high calibration level, i.e. 0.8 and 4.2 ng m<sup>-3</sup>, respectively. The recovery values were between 45% (CIBT) and 120% (Et-p-TSA) for both concentration levels with RSD values between 1 and 20% (n=3) (see Table 1). Generally, compounds with higher %RSD values presented worse peak shapes at the low concentration tested, and are those eluted at short retention times. When compared the recoveries of the blank spiked filters with the sample spiked filters, no significant differences were observed, apart from 4TTR and NH<sub>2</sub>BT, which showed lower recoveries. In the non-spiked parts of the sample filters, only BT and CIBT appeared at low concentrations. Since these values were similar, quantification was performed by internal standard calibration and the recoveries obtained were taken into account to calculate the final sample concentration.

Method detection and quantification limits (MDL and MQL) were determined for each sampling volume and considering the recoveries of each compound. For a sample volume of 720

m<sup>3</sup>, MDLs ranged from 1.3 to 63.1 pg m<sup>-3</sup> except for 5TTR (which were 151 pg m<sup>-3</sup>), and MQLs ranged from 3.1 to 126 pg m<sup>-3</sup> except for 5TTR (which were 377 pg m<sup>-3</sup>) (see Table 1). For a sample volume of 1,200 m<sup>3</sup> (half filter), MDLs ranged from 1.5 to 75.8 pg m<sup>-3</sup> except for 5TTR (181.2 pg m<sup>-3</sup>) and MQLs ranged from 3.8 to 151.5 pg m<sup>-3</sup> except for 5TTR (452.9 pg m<sup>-3</sup>). These limits permit the detection and/or quantification of the target compounds at low concentration levels.

### 3.3. BHTs, BTRs, and BSAs levels in PM<sub>10</sub> outdoor air samples

Ten samples were taken at each sampling point (Constantí and Tarragona harbour) during March and April, 2017. Table 2 shows the results obtained, including the arithmetic mean of the concentrations found (in ng m<sup>-3</sup>), the concentration range (ng m<sup>-3</sup>), and the detection rate (DR, %) for the samples at each location.

In Constantí, BT, BTR, 5TTR and OHBT were detected in all samples analysed (DR = 100%), with BTR the most abundant compound (average concentration = 1.48 ng m<sup>-3</sup>). As an example, Figure 2 shows a chromatogram of a sample from Constantí, where all the compounds mentioned above as well as *o*-TSA and Me-*p*-TSA were found. The BTR derivates were the most detected compounds in all samples (DR = 88%), followed by BTHs (DR = 74%). BSAs were practically not detected (DR = 18%). Based on the arithmetic mean of the sum of the concentrations for BTRs, these were the most abundant

compounds ( $2.8 \text{ ng m}^{-3}$ ). Although BTRs were determined with the highest average concentration, a few BTHs (especially OHBT) were found in some samples at concentrations higher than those of BTRs. BSA derivates were found at lower concentrations than the other compounds ( $0.23 \text{ ng m}^{-3}$ ).

In Tarragona harbour, only BT and 5TTR were detected in all samples (DR = 100%), followed by 4TTR, OHBT and XTR which were found at a DR of 70%. As in

the samples taken in Constantí, BTRs were the most abundant compounds ( $2.2 \text{ ng m}^{-3}$ ) and detected compounds (DR = 68%). 5TTR was the compound found with the highest average concentration ( $1.6 \text{ ng m}^{-3}$ ). BSAs were also the least detected and least abundant compounds (DR = 12%; average concentration =  $0.17 \text{ ng m}^{-3}$ ).

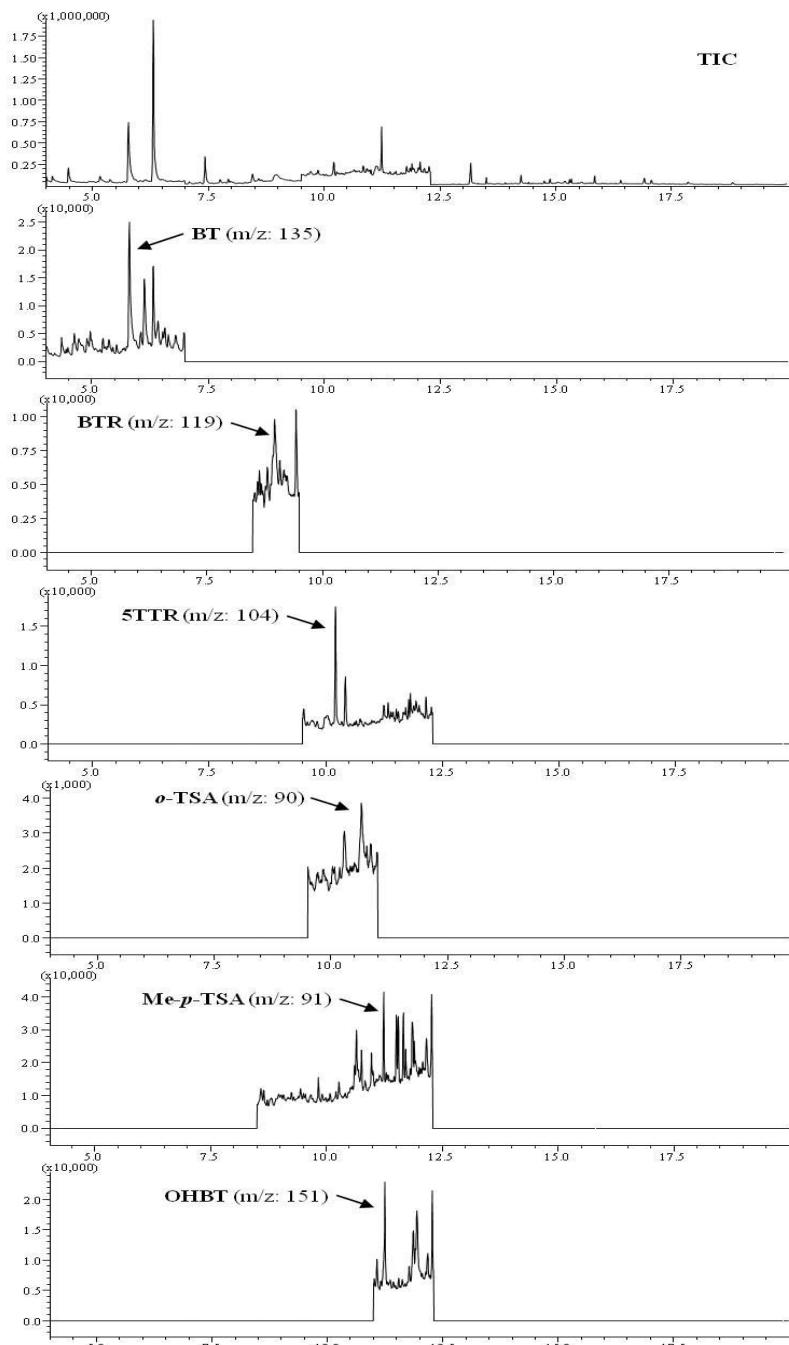
Overall, comparing the results obtained at each sampling point, it can be seen that in the samples taken in

**Table 2.** Concentrations of BTHs, BTRs and BSAs in particulate phase ( $\text{ng m}^{-3}$ ) of outdoor air samples collected in Constantí and Tarragona harbour, March and April 2017 (n=10 for both).

Compounds	Constantí			Tarragona harbour		
	AM <sup>a</sup> ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Range ( $\text{ng m}^{-3}$ )	DR <sup>b</sup> (%)	AM <sup>a</sup> ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Range ( $\text{ng m}^{-3}$ )	DR <sup>b</sup> (%)
BT	0.35	0.04 – 0.95	100	0.04	<MQL – 0.2	100
CIBT	<MQL	n.d. – <MQL	90	<MQL	n.d. – <MQL	20
BTR	1.5	0.60 – 3.9	100	0.17	n.d. – 0.97	30
4TTR	0.16	n.d. – 0.43	70	0.26	n.d. – 0.59	70
BSA	0.01	n.d. – 0.08	20	n.d.	n.d. – <MQL	10
5TTR	0.93	0.17 – 1.9	100	1.6	0.40 – 2.9	100
NH <sub>2</sub> BT	0.11	n.d. – 0.38	40	0.19	n.d. – 1.1	20
MeSBT	0.02	n.d. – 0.1	40	0.11	n.d. – 0.69	60
<i>o</i> -TSA	0.005	n.d. – 0.04	10	n.d.	n.d.	0
<i>p</i> -TSA	0.16	n.d. – 0.36	40	n.d.	n.d.	0
Me- <i>p</i> -TSA	0.02	n.d. – 0.08	40	n.d.	n.d. – <MQL	10
OHBT	1.2	0.09 – 7.6	100	0.61	n.d. – 1.5	70
Et- <i>p</i> -TSA	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d. – <MQL	20
XTR	0.15	n.d. – 0.4	80	0.18	n.d. – 0.40	70
BrBSA	n.d.	n.d.	0	0.13	n.d. – 0.5	30
$\sum$ BTHs	1.7	0.17 - 8.9	74	0.96	0.009 – 3.3	54
$\sum$ BTRs	2.8	0.93 - 5.5	88	2.2	0.69 – 4.1	68
$\sum$ BSAs	0.23	0.07 - 1.1	18	0.17	0.05 – 0.54	12

<sup>a</sup> Arithmetic mean.

<sup>b</sup> Detection rate (%).



**Figure 2.** TIC GC-MS and the corresponding extracted quantifier ions from one of the Constantí samples.

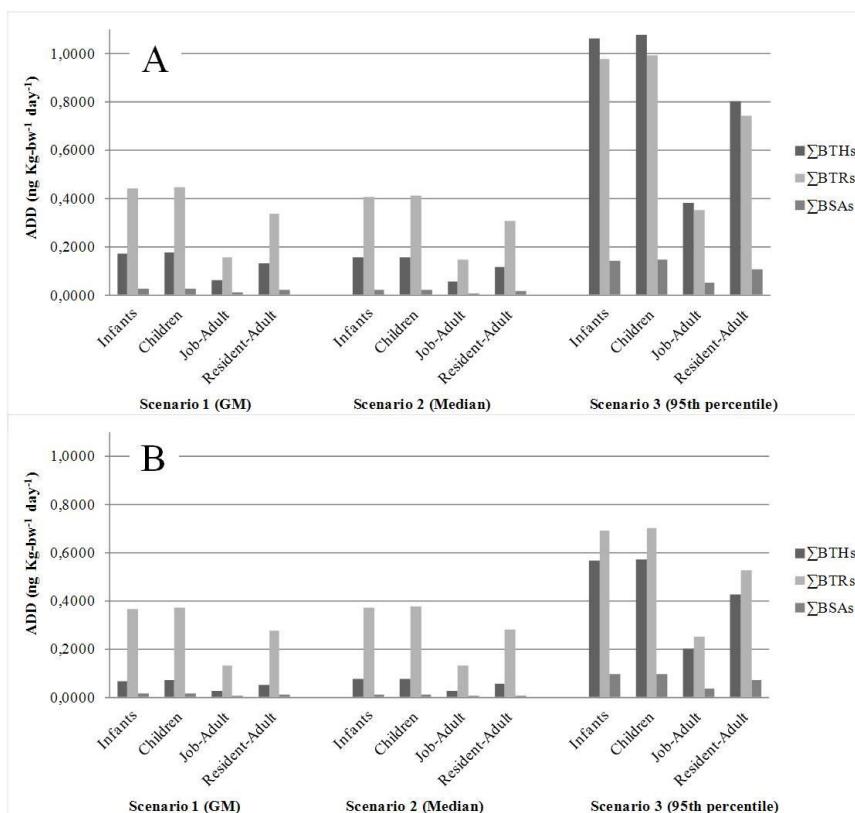
Tarragona harbour less compounds were detected and for most of them the concentration levels were lower (see Table 2). As expected, the concentration levels found in PM<sub>10</sub> outdoor air samples were lower than those obtained by Y. Wan et al. (Wan et al., 2016) and J. Xue et al. (Wang et al., 2013) in indoor air samples of particulate matter for BTHs and BTRs (at g g<sup>-1</sup>). However, the most detected compounds in both outdoor and indoor samples were the same: BT, OHBT, BTR, 4TTR and 5TTR. Regarding to BSAs, they have been less studied than BTHS and BTRs. As their presence in PM<sub>10</sub> air samples has been studied for the first time in the present paper, the results cannot be compared with those of other authors.

### **3.4. Human exposure and risk characterization via outdoor inhalation**

Several factors can influence human exposure doses to air pollutants, including airborne chemical concentrations, human breathing rate, exposure duration and frequency, average receptor body weight, among others (Asante-Duah, 2002). It is therefore important to take into account all these parameters when calculating average daily doses (ADDs). Figure 3 shows the ADDs (ng kg-bw<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>) to  $\Sigma_5$  BTHs,  $\Sigma_4$  BTRs and  $\Sigma_6$  BSAs through ambient air inhalation in the two microenvironments studied (A and B). These calculations were based on the measured concentrations and the assumption that the retention rate of inhaled air (RR) and the percentage of chemical absorbed into the bloodstream (ABS<sub>a</sub>) were 100% for all

compounds. The other parameters used in Eq. 1 recommended by Asante-Duah (Asante-Duah, 2002) are shown in Table S2. Human exposure was assessed for four population subgroups and three exposure scenarios (as explained in Section 2.5).

As Table 3 shows, inhalation exposure doses to BTHs, BTRs and BSAs from outdoor PM<sub>10</sub> samples (in Constantí and Tarragona harbour) were about two times higher for infants and children than for adults (average of Job-Adult and Res-Adult). These results are in agreement with those reported by Wan et al. (Agency), 2000 and Xue et al. (Xue et al., 2016), who found a decrease in inhalation intake for BTHs and BTRs when the age of the population increases. The ADDs to BTRs were the highest for both locations and for all exposure scenarios, except for the worst scenario in Constantí, where exposure to BTHs was higher. Overall, the values of inhalation exposure doses calculated in this study were several times lower (1-2 orders of magnitude) than those based on the inhalation of different indoor PM<sub>10</sub> samples in Albany, USA (Wan et al., 2016; Xue et al., 2016), which were 0.91-3.23 ng kg-bw<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> for BTRs and 5.13-18.3 ng kg-bw<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> for BTHs based on geometric mean. In turn, other studies have focused on dietary sources such as ingestion. The ingestion pathway was studied, for example, by Wang et al. (Wang et al., 2013), who reported geometric mean exposure for indoor dust at 0.104-4.221 ng kg-bw<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> for BTHs and 0.003-0.192 ng kg-bw<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> for BTRs in children and adults from the USA and East Asian countries. These



**Figure 3.** Average daily dose (ADD) for each group of target compounds via outdoor inhalation in Constantí (A) and Tarragona harbour (B) for four population subgroups in three different exposure scenarios via outdoor inhalation.

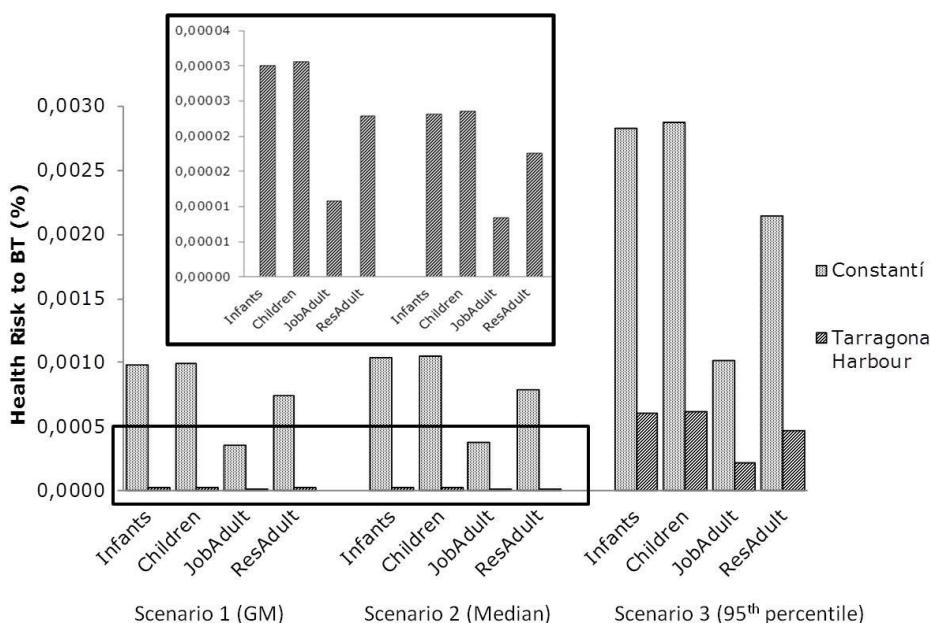
values are lower to those obtained in the present study. Therefore, outdoor inhalation is not an important source of human exposure to BTHs and BTRs compared to indoor air inhalation or indoor dust ingestion. No literature is available with which to compare the results obtained on human exposure to BSAs.

Few data on the safety levels of BTHs, BTRs and BSAs are available. For this reason, risk characterization was studied only for BT. To calculate the

$HR_{BT}$  (%) for the various subpopulation groups in each microenvironment, we used a pTDI derived from a NOAEL of 5.1 mg kg<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> in a 90-day study of rats and the application of a factor of 1,000 to compensate the difference between species, the human variation and the use of a subchronic study to estimate a chronic reference dose (Lim and Walker, 2009; Ginsberg et al., 2011). In this study, a pTDI of 5,100 ng kg<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> was used. The  $HR_{BT}$  was also calculated for the three exposure scenarios and four subpopulation groups (see Figure 4). In the worst case scenario (based on

**Table 3.** Average daily dose ( $\text{ADD}_{\text{inh}}$ ,  $\text{ng Kg-bw}^{-1} \text{day}^{-1}$ ) of BTHs, BTRs and BSAs through inhalation of outdoor air ( $\text{PM}_{10}$ ) from two locations for various age groups, based on geometric mean (GM), median and 95<sup>th</sup> percentile concentrations.

Locations	Compounds	$\text{ADD}_{\text{inh}}$ ( $\text{ng Kg-bw}^{-1} \text{day}^{-1}$ ), GM			$\text{ADD}_{\text{inh}}$ ( $\text{ng Kg-bw}^{-1} \text{day}^{-1}$ ), median			$\text{ADD}_{\text{inh}}$ ( $\text{ng Kg-bw}^{-1} \text{day}^{-1}$ ), 95 <sup>th</sup> percentile				
		Infants	Children	Job-Adult	Res-Adult	Infants	Children	Job-Adult	Res-Adult	Infants	Children	Job-Adult
Constant	$\sum \text{BTHs}$	0.1726	0.1753	0.0622	0.1310	0.1567	0.1591	0.0565	0.1189	1.0604	1.0765	0.3821
	$\sum \text{BTRs}$	0.4430	0.4497	0.1596	0.3362	0.4073	0.4135	0.1468	0.3091	0.9766	0.9914	0.3519
	$\sum \text{BSAs}$	0.0278	0.0282	0.0100	0.0211	0.0198	0.0201	0.0071	0.0150	0.1434	0.1455	0.0517
Tarragona harbour	$\sum \text{BTHs}$	0.0683	0.0693	0.0246	0.0518	0.0777	0.0788	0.0280	0.0589	0.5550	0.5736	0.2036
	$\sum \text{BTRs}$	0.3678	0.3734	0.1325	0.2791	0.3709	0.3765	0.1337	0.2815	0.6938	0.7043	0.2500
	$\sum \text{BSAs}$	0.0185	0.0188	0.0067	0.0141	0.0096	0.0098	0.0035	0.0073	0.0963	0.0977	0.0347



**Figure 4.** Average daily dose (ADD) for each group of target compounds via outdoor inhalation in Constantí (A) and Tarragona harbour (B) for four population subgroups in three different exposure scenarios via outdoor inhalation.

the 95th percentile concentration), the risk was determined to be 0.003% for infants and children, 0.001% for working adults, and 0.002% for resident adults in Constantí. For the samples collected in the Tarragona harbour, the risk was three orders of magnitude lower, as can be seen in Figure 4. Comparing this risk evaluation with the values determined by Trabalón et al. (Trabalón et al., 2017) for the health risk to BT via the intake of fish and shellfish (values between 0.16 and 0.22% for different ages and gender), it can be seen a greater human risk via ingestion. Therefore, the HR to BT via outdoor inhalation does not present an elevated percentage compared to the values mentioned above.

#### 4. Conclusions

The analytical method (PLE/GC-MS) developed to simultaneously determine benzothiazole, benzotriazole and benzenesulfonamide derivates in quartz fibre filters for outdoor air particulate matter ( $PM_{10}$ ) provided good recoveries (except for BT and CIBT which were around 50%), repeatability and MDLs and MQLs at low  $\text{pg m}^{-3}$  levels.

To the best of our knowledge, this is the first study to evaluate the presence of these compounds in the particulate phase ( $PM_{10}$ ) of outdoor air samples. The  $PM_{10}$  samples taken at two different locations influenced by the petrochemical industry in one case and

an industrial sea harbour in the other showed that the concentrations were higher in the samples collected in the petrochemical sphere (Constantí town). BTRs were found in almost all samples, with DRs above 68% and showed the greatest concentration levels; especially BTR, 4TTR and 5TTR were the most abundant compounds found. BTHs (especially BT and OHBT) were found at DRs of between 54 and 74% and had lower concentrations than BTRs. Finally, BSAs were the least detected compounds (DRs of around 15%) and had the lowest concentrations.

Because they are present in outdoor atmospheres, a possible pathway for human exposure via ambient inhalation is expected. Average daily doses (ADDs) were around  $1 \text{ ng Kg-bw}^{-1} \text{ day}^{-1}$  for the worst-case exposure scenarios for infants and children. These ADDs were lower than those reported for other matrices (e.g. indoor air and dust, water, seafood) through other human exposure pathways (inhalation, ingestion or dermal). Importantly, our human exposure assessment indicates that that is not a crucial intake compared to other kinds of exposure. Regarding to health risk, it was calculated only for BT due to the lack of toxicological information for the other compounds. In the worst-case scenario in Constantí, the calculated risk for infants and children was 0.003% based on the 95th percentile of the concentrations found. Based on the median concentration, the HR for working adults was only 0.0004%.

## Acknowledgments

The authors would like to thank the National System of Youth Guarantee, financed by the European Social Fund (ESF) and the Youth Employment Initiative (IEJ), for Alba Maceira's contract (PEJ2014).

## REFERENCES

- Ajibola, A., Gago-Ferrero, P., Borova, V.L., Dasenaki, M.E., Bletsou, A.A., Thomaidis, N.S., 2015. Benzosulfonamides in wastewater: Method development, occurrence and removal efficiencies. *Chemosphere* 119, S21-S27.
- Asante-Duah, K., 2002. Chapter 6: Exposure assessment: Analysis of human intake of chemicals. in: Trevors, B.J.A.a.J.T. (Ed.). *Public Health Risk Assessment for Human Exposure to Chemicals*. Kluwer Academic Publishers The Netherlands, pp. 105 - 135.
- Asimakopoulos, A.G., Ajibola, A., Kannan, K., Thomaidis, N.S., 2013a. Occurrence and removal efficiencies of benzotriazoles and benzothiazoles in a wastewater treatment plant in Greece. *Sci. Total Environ.* 452-453, 163-171.
- Asimakopoulos, A.G., Bletsou, A.A., Wu, Q., Thomaidis, N.S., Kannan, K., 2013b. Determination of benzotriazoles and benzothiazoles in human urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* 85, 441-448.

- Asimakopoulos, A.G., Wang, L., Thomaidis, N.S., Kannan, K., 2013c. Benzotriazoles and benzothiazoles in human urine from several countries: A perspective on occurrence, biotransformation, and human exposure. *Environ. Int.* 59, 274-281.
- Avagyan, R., Luongo, G., Thorsén, G., Östman, C., 2015. Benzothiazole, benzotriazole, and their derivates in clothing textiles—a potential source of environmental pollutants and human exposure. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 5842-5849.
- Carpinteiro, I., Abuín, B., Ramil, M., Rodríguez, I., Cela, R., 2012. Matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of benzotriazole UV absorbers in sediments. *Anal. Bioanal. Chem.* 402, 519-527.
- Carpinteiro, I., Abuín, B., Rodríguez, I., Ramil, M., Cela, R., 2010. Pressurized solvent extraction followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of benzotriazole light stabilizers in indoor dust. *J. Chromatogr. A* 1217, 3729-3735.
- Casado, J., Nescatelli, R., Rodríguez, I., Ramil, M., Marini, F., Cela, R., 2014. Determination of benzotriazoles in water samples by concurrent derivatization-dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1336, 1-9.
- Ferrey, M. L., Coreen Hamilton, M., Backe, W. J., Anderson, K. E., 2018. Pharmaceuticals and other anthropogenic chemicals in atmospheric particulates and precipitation. *Sci. Total Environ.* 612, 1488-1497.
- García-Gómez, D., Bregy, L., Nussbaumer-Ochsner, Y., Gaisl, T., Kohler, M., Zenobi, R., 2015. Detection and Quantification of Benzothiazoles in Exhaled Breath and Exhaled Breath Condensate by Real-Time Secondary Electrospray Ionization-High-Resolution Mass Spectrometry and Ultra-High Performance Liquid Chromatography. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 49, 12519-12524.
- Ginsberg, G., Toal, B., Kurland, T., 2011. Benzothiazole toxicity assessment in support of synthetic turf field human health risk assessment. *J. Toxicol. Environ. Health Part A* 74, 1175-1183.
- Grung, M., Kringstad, A., Bæk, K., Allan, I.J., Thomas, K.V., Meland, S., Ranneklev, S.B., 2016. Identification of non-regulated polycyclic aromatic compounds and other markers of urban pollution in road tunnel particulate matter. *J. Hazard. Mater.* 323, 36-44.
- Herrero, P., Borrull, F., Marcé, R.M., Pocurull, E., 2014a. A pressurised hot water extraction and liquid chromatography-high resolution mass spectrometry method to determine polar benzotriazole, benzothiazole and benzene-sulfonamide derivates in sewage sludge. *J. Chromatogr. A* 1355, 53-60.

- Herrero, P., Borrull, F., Pocurull, E., Marcé, R.M., 2013. Efficient tandem solid-phase extraction and liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method to determine polar benzotriazole, benzothiazole and benzene-sulfonamide contaminants in environmental water samples. *J. Chromatogr. A* 1309, 22-32.
- Herrero, P., Borrull, F., Pocurull, E., Marcé, R.M., 2014b. An overview of analytical methods and occurrence of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in the environment. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 62, 46-55.
- Herrero, P., Borrull, F., Pocurull, E., Marcé, R.M., 2014c. A quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method followed by liquid chromatography-(Orbitrap) high resolution mass spectrometry to determine benzotriazole, benzothiazole and benzene-sulfonamide derivates in sewage sludge. *J. Chromatogr. A* 1339, 34-41.
- Kim, J.W., Isobe, T., Malarvannan, G., Sudaryanto, A., Chang, K.H., Prudente, M., Tanabe, S., 2012. Contamination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in house dust from the Philippines: Implications on human exposure. *Sci. Total Environ.* 424, 174-181.
- Lim, L., Walker, R., 2009. An assessment of chemical leaching, releases to air and temperature at crumb-rubber infilled synthetic turf fields. in: Conservation, N.Y.S.D.o.E., Health, N.Y.S.D.o. (Eds.).
- Liu, Y.S., Ying, G.G., Shareef, A., Kookana, R.S., 2011. Simultaneous determination of benzotriazoles and ultraviolet filters in ground water, effluent and biosolid samples using gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1218, 5328-5335.
- Llompart, M., Sanchez-Prado, L., Pablo Lamas, J., Garcia-Jares, C., Roca, E., Dagnac, T., 2013. Hazardous organic chemicals in rubber recycled tire playgrounds and pavers. *Chemosphere* 90, 423-431.
- Matamoros, V., Jover, E., Bayona, J.M., 2010. Occurrence and fate of benzothiazoles and benzotriazoles in constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* 61, 191-198.
- Montesdeoca-Espónida, S., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J.J., 2013. Microwave-assisted extraction combined with on-line solid phase extraction followed by ultra-high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometric determination of benzotriazole UV stabilizers in marine sediments and sewage sludges. *J. Sep. Sci.* 36, 781-788.
- Naccarato, A., Gionfriddo, E., Sindona, G., Tagarelli, A., 2014. Simultaneous determination of benzothiazoles, benzotriazoles and benzene-sulfonamides by solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in environmental aqueous matrices and human urine. *J. Chromatogr. A* 1338, 164-173.

Ni, H.G., Lu, F.H., Luo, X.L., Tian, H.Y., Zeng, E.Y., 2008. Occurrence, phase distribution, and mass loadings of benzothiazoles in riverine runoff of the Pearl River Delta, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 42, 1892-1897.

The 2007 OECD List of high production volume chemicals. OECD Organisation of Economic Co-operation and Development Agency, 2009. U.U.S.E.P., 2000. Assigning Values to Non-detected/non-quantified pesticide residues in Human Health Food Exposure Assessments. Office of Pesticide Programs U.S. Environmental Protection Agency, Washington.

Prebihalo, S., Brockman, A., Cochran, J., Dorman, F.L., 2015. Determination of emerging contaminants in wastewater utilizing comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1419, 109-115.

Reddy, C.M., Quinn, J.G., 1997. Environmental chemistry of benzothiazoles derived from rubber. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 31, 2847-2853.

Salas, D., Borrull, F., Marcé, R.M., Fontanals, N., 2016. Study of the retention of benzotriazoles, benzothiazoles and benzene-sulfonamides in mixed-mode solid-phase extraction in environmental samples. *J. Chromatogr. A* 1444, 21-31.

Speltini, A., Sturini, M., Maraschi, F., Porta, A., Profumo, A., 2016. Fast low-pressurized microwave-assisted

extraction of benzotriazole, benzothiazole and benzene-sulfonamide compounds from soil samples. *Talanta* 147, 322-327.

Speltini, A., Maraschi, F., Sturini, M., Contini, M., Profumo, A., 2017. Dispersive multi-walled carbon nanotubes extraction of benzene-sulfonamides, benzotriazoles, and benzothiazoles from environmental waters followed by microwave desorption and HPLC-HESI-MS/MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 1 - 10.

Trabalón, L., Nadal, M., Borrull, F., Pocurull, E., 2017. Determination of benzothiazoles in seafood species by subcritical water extraction followed by solid-phase microextraction-gas chromatography - tandem mass spectrometry. Estimating the dietary intake. *Anal. Bioanal. Chem.* 409, 5513-5522.

Wan, Y., Xue, J., Kannan, K., 2016. Benzothiazoles in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure. *J. Hazard. Mater.* 311, 37-42.

Wang, L., Asimakopoulos, A.G., Moon, H.B., Nakata, H., Kannan, K., 2013. Benzotriazole, benzothiazole, and benzophenone compounds in indoor dust from the United States and East Asian countries. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 47, 4752-4759.

Xu, W., Yan, W., Licha, T., 2015. Simultaneous determination of trace benzotriazoles and benzothiazoles in water by large-volume injection/gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1422, 270-276.

Xue, J., Wan, Y., Kannan, K., 2016.  
Occurrence of benzotriazoles (BTRs)  
in indoor air from Albany, New York,  
USA, and its implications for  
inhalation exposure. *Toxicol.*  
*Environ. Chem.*, 1-13.

Zhang, Z., Ren, N., Li, Y.F., Kunisue, T.,  
Gao, D., Kannan, K., 2011.  
Determination of benzotriazole and  
benzophenone UV filters in  
sediment and sewage sludge.  
*Environ. Sci. Pollut. Res.* 45, 3909-  
3916.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

**Table S1.** Compounds studied.

Compound family	Chemical structure	Acronyms	CAS
Benzotriazoles (BTHs)		R <sup>1</sup> ,R <sup>2</sup> ,R <sup>3</sup> =H R <sup>1</sup> ,R <sup>2</sup> =H, R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub> R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> ,R <sup>3</sup> =H R <sup>1</sup> ,R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>3</sup> =H	BTR 4TTR 5TTR XTR
		R <sup>1</sup> =Cl, R <sup>2</sup> ,R <sup>3</sup> =H	CIBTR
		R=H	BT
		R=NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub> BT
Benzothiazoles (BTRs)		R=Cl	CIBT
		R=SCH <sub>3</sub>	MeSBT
		R=OH	OHBT
		R <sup>1</sup> ,R <sup>2</sup> =H	934-34-9
Benzenesulfonamides (BSAs)		R <sup>1</sup> =(ortho)CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H R <sup>1</sup> =(para)CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H R <sup>1</sup> =(meta)CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> R <sup>1</sup> =(para)CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> R <sup>1</sup> =Br, R <sup>2</sup> =H	BSA o-TSA p-TSA Me-p-TSA Et-p-TSA BrBSA
		R <sup>1</sup> ,R <sup>2</sup> =H	98-10-2
		R <sup>1</sup> =(ortho)CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H	88-19-7
		R <sup>1</sup> =(meta)CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H	70-55-3
			640-61-9
			80-39-7
			701-34-8

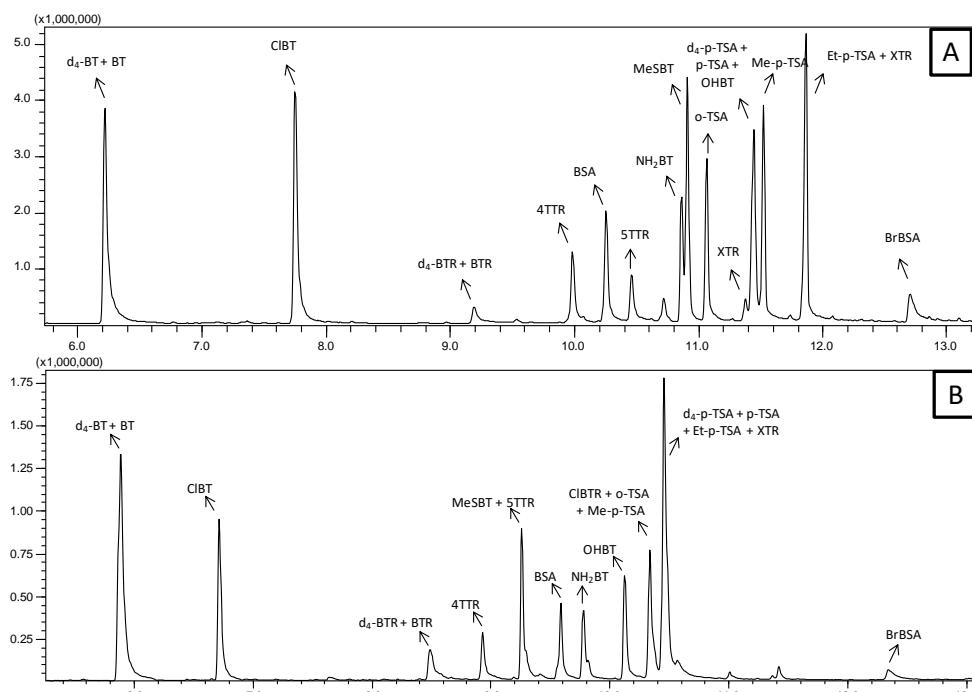
**Table S2.** Values used in Equation 1.

Parameter	Infants (1-6 years)	Children (6-12 years)	Adults	
			Off-site residents, schools and by-passers	Off-site workers
Average body weight (BW, Kg)	16	29	70	70
Average lifetime exposure period (ED, yrs)	5	6	58	58
Inhalation rate (IR, m <sup>3</sup> /h)	0.25	0.46	0.83	0.83
Retention rate of inhaled air (RR, %)	100	100	100	100
Frequency of PM <sub>10</sub> inhalation (EF, days/yr)	365	365	365	260
Duration of PM <sub>10</sub> inhalation (outside) (ET, h/day)	12	12	12	8
Period over which exposure is averaged (AT, days)	1825	2190	21170	21170

**Table S3.** Geometric median, median and 95<sup>th</sup> percentile obtained from the samples taken in Constantí and Tarragona harbour (n=10 for both).

Compounds	Constantí			Tarragona harbour		
	GM <sup>a</sup> (ng m <sup>-3</sup> )	Median (ng m <sup>-3</sup> )	95 <sup>th</sup> percentile (ng m <sup>-3</sup> )	GM <sup>a</sup> (ng m <sup>-3</sup> )	Median (ng m <sup>-3</sup> )	95 <sup>th</sup> percentile (ng m <sup>-3</sup> )
BT	0.27	0.28	0.77	0.008	0.006	0.17
CIBT	0.003	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BTR	1.25	1.3	3.1	0.02	0.004	0.73
4TTR	0.10	0.15	0.36	0.10	0.29	0.52
BSA	0.002	0.001	0.05	n.d.	n.d.	n.d.
5TTR	0.76	0.98	1.8	1.37	1.6	2.7
NH <sub>2</sub> BT	0.05	0.02	0.32	0.01	<MQL	0.96
MeSBT	0.006	0.002	0.08	0.01	0.03	0.49
<i>o</i> -TSA	0.001	0.0005	0.02	n.d.	n.d.	n.d.
<i>p</i> -TSA	0.06	0.03	0.71	n.d.	n.d.	n.d.
Me- <i>p</i> -TSA	0.009	0.01	0.05	n.d.	n.d.	n.d.
OHBT	0.49	0.41	4.7	0.10	0.39	1.5
Et- <i>p</i> -TSA	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<MQL
XTR	0.10	0.15	0.35	0.07	0.22	0.37
BrBSA	0.03	n.d.	n.d.	0.05	<MQL	0.48
Σ BTHs	0.92	0.84	5.5	0.36	0.41	3.0
Σ BTRs	2.4	2.2	5.2	2.0	1.9	3.7
Σ BSAs	0.15	0.11	0.76	0.10	0.05	0.51

<sup>a</sup> Geometric median.



**Suppl. Figure 1.** Chromatograms obtained when Zebron ZB-5MSplus (A) and Zebron ZB-50 (B) were used in scan mode (5 mg L<sup>-1</sup> for both).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

*3.2.2. Occurrence of plastic additives in outdoor air particulate  
matters from two industrial parks of Tarragona, Spain:  
Human inhalation intake risk assessment.*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

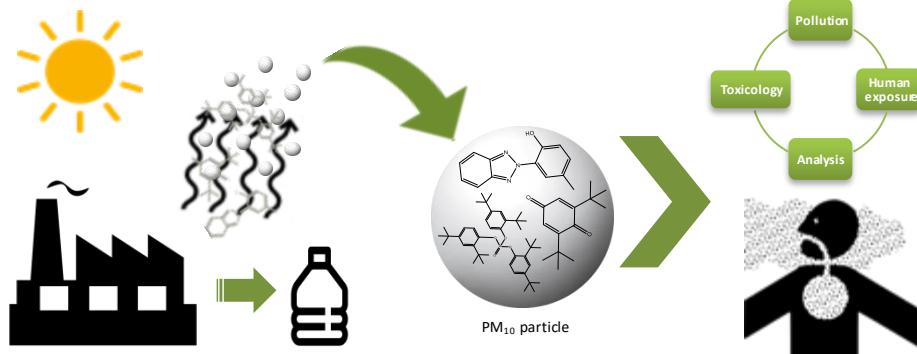
## OCCURRENCE OF PLASTIC ADDITIVES IN OUTDOOR AIR PARTICULATE MATTERS FROM TWO INDUSTRIAL PARKS OF TARRAGONA, SPAIN: HUMAN INHALATION INTAKE RISK ASSESSMENT.

Alba Maceira<sup>a</sup>, Francesc Borrull<sup>a,b\*</sup>, Rosa Maria Marcé<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry, Faculty of Chemistry,  
Campus Sesclades, Universitat Rovira i Virgili, Marcel·lí Domingo s/n,  
43007 Tarragona, Spain

<sup>b</sup> EURECAT-CTQ, Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona, Spain

### Abstract



Plastic additives include several kinds of chemicals that are added to the polymer matrix to improve the final product quality and prevent deterioration effects. They are used in a large quantity of materials, so their presence in the environment is expected. This study has developed and validated a method based on gas chromatography-mass spectrometry after pressurised liquid extraction to determine sixteen plastic additives including UV-stabilizers, aromatic and phenolic antioxidants and some of their degradation products in particulate matter (PM<sub>10</sub>) from outdoor air. Apparent recoveries were above 85% for most of compounds and low detection limits ( $\text{pg m}^{-3}$ ) were achieved. This is the first study to determine these types of contaminant in the PM<sub>10</sub> of outdoor air from two locations surrounded by different industries. Various compounds were found in almost all samples; BHT, BHT-Q, 2,4-DTBP, BHT-CHO, UV320, UV328, Irgafos 168 and Irganox 1076, with concentrations ranging from < MQL to 2860  $\text{pg m}^{-3}$ .

Estimated daily intakes (EDIs) via ambient inhalation were calculated for each polymer additive and for different subpopulation groups classified by age. Two possible exposure scenarios (low, based on geometric mean, and high, 95th percentile) were simulated, and 0.51  $\text{ng kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ day}^{-1}$  was the EDI in the worst case scenario for children.

**Keywords:** Plastic additives, Gas Chromatography-Mass spectrometry, Air particulate matter samples, Human inhalation exposure, Outdoor air.

## 1. Introduction

Plastic additives include several kinds of natural and synthetic chemicals that have various applications in commodities and industrial products. They are commonly used in the processing of plastics and other products to improve their properties (mechanical, optical, thermal, among others) and shelf life by preventing the effects of deterioration which can lead to the oxidation, degradation or alteration of the final product [1]. There are several kinds of plastic additives (for example, plasticizers, flame retardants, pigments, thermal stabilizers and foaming agents, among others) and the present study focuses on UV stabilizers (Tinuvins) and phenolic and aromatic antioxidants which are relatively cheap, widely used and chemically stable [2,3]. For this reason, they are present in a wide range of materials including cosmetics, personal care products and pharmaceuticals [4,5], food [6–10], paints [11–13], surface coatings [14], building materials [15–17] and all sorts of plastic-based products [18–22].

Because of their extensive use, they can migrate to the environment and humans are therefore exposed to these compounds. Plastic additives can be introduced into the environment because they are used and produced in industrial processes and because they can also be released from the matrix of the final product over time [6,12]. Many studies have shown that they are present in such environmental compartments as natural waters [23–27], drinking water [20], influent and effluent waters of wastewater

treatment plants (WWTPs) [11,23,27], sewage sludge [6,14,24] and indoor dust [17,28–31] with concentrations ranging from part-per-trillion (ppt) to part-per-million (ppm) [4,24]. Plastic additives have also been found in food because they migrate from the preserving and packaging materials [8,10,18,21,32]. Therefore, human exposure to these contaminants via ingestion or dermal contact is obvious and is also being confirmed by their detection in human urine samples [33,34]. However, ambient inhalation is another possible pathway by which humans can be exposed, although little is known about it. As far as we know, no information is available about the occurrence of these compounds in outdoor environments. Even so, because of the moderate molecular weights, octanol-water coefficients and low vapour pressures of some of these compounds, they are expected to be mainly associated with suspended particulate matter in the air [15].

For all these reasons, in recent years, these groups of emerging pollutants have been raising increasing concern due to their reported toxic effects [23,30,35,36]. It has been reported that direct contact with materials treated with Tinuvins can have effects such as dermatitis and skin irritation [15,23]. Moreover, some antioxidants may cause allergic reactions such as asthma and hives and they can also act as endocrine disruptors [37]. Besides, data on the bioaccumulation of Tinuvins in birds and aquatic organisms [38,39] suggest that continuous exposure may lead to concentrations in the human body [15]. Although data regarding the

ecotoxicological risks of both types of antioxidant are scarce [5], some animal laboratory tests have already demonstrated that, at high doses, butylated hydroxy-toluene (BHT) may act as a carcinogenic agent [5]. Among other antioxidants, 3(2)tert-butyl-4-methoxyphenol (BHA) has been reported to be a tumour promoter, an endocrine disruptor, and a carcinogen [35]. Furthermore, attention must be paid to their degradation products, which also present an environmental and human health risk [6,24]. The European Chemicals Agency (REACH) has reported that target compounds such as BHT, UV320 or UV328 may have toxic effects on human health and the environment [40]. Therefore, new analytical data are required to support assessments of human health risks associated with different kinds of exposure to these pollutants.

In this regard, reliable analytical methods are required that can simultaneously determine several plastic additives and some of their degradation products in outdoor air and thus be able to assess the exposure and risk to the population. Various analytical methods have been developed to determine some of these additives. The most common of which are based on liquid chromatography (LC) coupled to mass spectrometry (MS) or tandem mass spectrometry (MS/MS) because of the properties of the target compounds selected [1,8,21]. However, Tinuvins are poorly ionised in the electrospray source in LC-MS systems [14]. Nevertheless, gas chromatography (GC) coupled to MS or MS/MS could be a useful alternative for multi-residue

analysis which evaluates the presence of several types of polymer additive [3,16,31,41].

Regarding the collection of particulate matter samples, quartz fibre filters (QFFs) and glass fibre filters (GFFs) can be used. QFFs are the most commonly used because GFFs may present higher blank levels of some compounds [42,43]. Filters are most often extracted with an organic solvent using an extraction technique such as ultrasound-assisted extraction (UAE), microwave-assisted extraction (MAE), solid-liquid extraction (SLE), Soxhlet extraction or pressurised liquid extraction (PLE) [6,18,19,21,39]. Among these extraction techniques, PLE consumes less solvent, has shorter extraction times, and presents good recovery values, although it requires specific equipment [15].

The main objectives of the present study are (1) to develop an analytical method based on PLE followed by GC-MS to simultaneously determine 12 polymer additives (7 light stabilizers, 2 aromatic antioxidants, 3 phenolic antioxidants) and 5 of their degradation products, (2) to evaluate the presence of these compounds in PM<sub>10</sub> outdoor air samples from two locations influenced by industry, and (3) to assess the non-dietary human exposure to these compounds through outdoor air inhalation for several age groups (infants, children, and adults) in the two locations studied for two different exposure scenarios. To the best of our knowledge, this is the first study to show the occurrence of several plastic additives in particulate matter from

outdoor air and to assess human exposure via ambient inhalation. Consequently, the methodology developed will be useful for future research into the origin of these compounds, their distribution, fate, accumulation and the range of concentration levels found in locations affected by industry.

## 2. Experimental part

### 2.1. Reagents and standards

The solvents used to extract the analytes from QFFs and to prepare the standard solutions were methanol (MeOH), ethyl acetate (EtAc), dichloromethane (DCM) and n-hexane, all of which were GC grade with purity >99.9% from J.T. Baker (Deventer, the Netherlands). Dimethylformamide (DMF) was used to prevent the compounds from volatilizing in the evaporation step and was obtained from Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). The nitrogen gas for the PLE instrument and the helium gas for chromatographic analysis with a purity of 99.999% were sourced from Carburos Metálicos (El Morell, Tarragona, Spain).

The target compounds were: three phenolic antioxidants (PAs): 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), 3(2)-tert-butyl-4-methoxyphenol (BHA) and 2,4-di-tert-butylphenol (2,4-DTBP), and five of their degradation products: 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde (BHT-CHO), 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid (BHT-COOH), 2,6-di-tert-butylcyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (BHT-Q), 2-6-di-tert-butyl-4-(hydroxymethyl)phenol (BHT-OH) and 2-tert-

butylbenzene-1,4-diol (TBHQ); two aromatic antioxidants (AAs): octadecyl3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (Irganox 1073) and tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate (Irgafos 168); and seven ultraviolet stabilizers (Tinuvins): 2-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole (UV320), 2-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol (UV326), 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl) phenol (UV327), 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenol (UV328), 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol (UV329), 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole (UV P) and 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-propenyl)phenol (Allyl-BZT). They were all purchased from Sigma-Aldrich except BHT-CHO and UV320 which were obtained from LGC standards (Barcelona, Spain). Internal standard calibration was performed using acenaphthene-d<sub>10</sub> (ACP-d<sub>10</sub>) and phenanthrene-d<sub>10</sub> (PNT-d<sub>10</sub>) from Sigma-Aldrich. Individual stock solutions of 4000 mg L<sup>-1</sup> and an intermediate mixture solution of each compound group at 500 mg L<sup>-1</sup> were prepared in ethyl acetate and stored at -20°C. For daily work, a mixture solution of all target compounds was prepared in ethyl acetate at 10 mg L<sup>-1</sup> and stored at 4°C in the dark.

### 2.2. Sampling sites

The region of Tarragona is a coastal area in southern Catalonia (Spain) and has one of Europe's largest chemical hubs. There are two important industrial parks, called North and South (Figure 1), which comprise more than 30

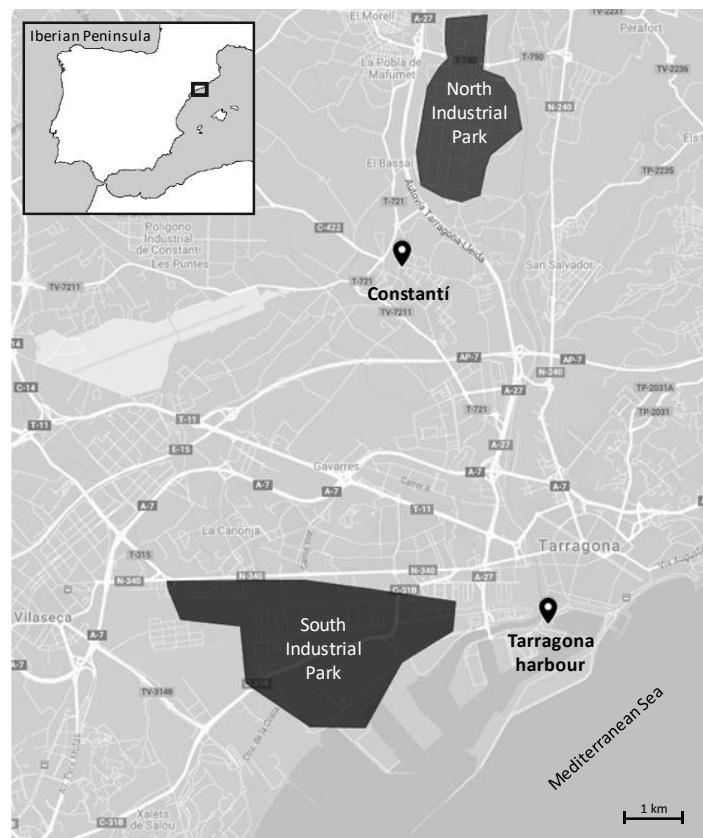
chemical companies in an area of 1,200 ha that also has harbour facilities. Every year, these complexes produce almost 21 million tonnes of products, mainly fuels and plastics, more than 50% of which are exported to other countries from Tarragona harbour [44].

The sampling sites were in the village of Constantí and Tarragona harbour (Figure 1) because they are both in the industrial complexes mentioned above. Constantí is less than 3 km south-west of the North complex which consists of chemical factories and a petrochemical

industrial park. It is also next to an urban waste incinerator. Tarragona harbour is next to the South Park, which mainly produces plastics, and has a small refinery, a WWTP and storage facilities for chemical products.

### 2.3. Sampling conditions

$\text{PM}_{10}$  samples were taken on the rooftops of governmental automatic measurement stations about 3 metres from the ground at the two sampling sites described in section 2.2. The sampling campaign was conducted from



**Figure 1.** Map of Tarragona region showing the location of the sampling points and the Industrial Parks.

November 2017 to March 2018. During this period, ten samples were collected at both locations.

Samples were taken using two high volume air samplers: MCV-PM<sub>10</sub> (MCV S.A., Collbató, Barcelona, Spain) in Constantí and TE-6070 PM<sub>10</sub> (Tisch Environmental Inc., Village of Cleves, Ohio, USA) in Tarragona harbour. All the samples were collected after a period of 24 h working at a flow-rate of approximately 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> in Constantí and 50 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> in Tarragona harbour. Therefore, around 720 m<sup>3</sup> and 1,200 m<sup>3</sup> of air were collected in each sampling, respectively. A PM<sub>10</sub> QMA micro-fibre quartz filter (diameter 102 mm) supplied by Whatman (Maidstone, UK) was used to collect the PM<sub>10</sub> samples. In Constantí, the filter was 150 mm Ø and in Tarragona harbour, it was 8 in. × 10 in.

Once the filters had been sampled, they were wrapped in aluminium foil, placed in a glass amber jar with a screw top, and kept at -20 °C until they were analysed.

#### 2.4. Extraction procedure

Plastic additives were extracted from filters using an ASE 350 Accelerated Solvent Extraction system (Dionex, Sunnyvale, Ca, USA). The QQFs were cut in small pieces and were added after a cellulose filter and 1 g of diatomaceous earth (DE) into 11 mL stainless steel extraction cells. The solvent used was EtAc. PLE was conducted in a single cycle extraction with a 5 min preheat time, an extraction temperature of 80 °C, an extraction pressure of 1,500 psi, a nitrogen purge

time of 120 s and a flushing volume of 100%. An extract of ca. 15 mL was obtained. To this extract, an aliquot of 400 µL of DMF was added to prevent evaporation to dryness, and it was then concentrated using a miVac Duo concentrator (Genevac, Ipswich, UK) to a volume of ca. 200 µL. Subsequently, 10 µL of the internal standards mix at 100 mg L<sup>-1</sup> were added and finally, it was reconstituted to a final volume of 1 mL with EtAc and injected into the GC-MS system.

#### 2.5. Chromatographic analysis

Samples were analysed in a GCMS-QP2010 Ultra High-Performance Gas Chromatograph equipped with an automatic injector and a Mass Spectrometer with an EI ionization source and a quadrupole analyser (Shimadzu Corporation, Izasa S.A., Madrid, Spain). The chromatographic column was a capillary column Zebron ZB-50, 50% phenyl - 50% dimethylpolysiloxane (30 m x 0.25 mm i.d.; 0.25 µm film thickness), from Phenomenex (Torrance, CA, USA). For the analysis, a volume of 1 µL was injected in splitless mode, at a flow-rate of 1.2 mL min<sup>-1</sup> of helium as carrier gas. The injector was set at a temperature of 300 °C. The GC oven temperature was initially 80 °C and it was increased to 250 °C at 10 °C min<sup>-1</sup>, then to 275 °C at 5 °C min<sup>-1</sup> and finally to 320 °C at 20 °C min<sup>-1</sup>, where it was held for 5 min.

The mass spectrometer acquired data in selective ion monitoring (SIM) at an electron impact energy of 70 eV. The ion source and GC-MS interface temperatures were set at 230 °C and

280 °C, respectively. The compounds were quantified by internal standard method. Table 1 summarises the retention times, the internal standards and the quantifier and qualifier ions selected for each compound.

## 2.6. Quality assurance/quality control (QA/QC)

To minimize cross-contamination, all the processes were carried out using only glassware that had previously been washed and solvent-rinsed. Moreover, the QFFs were conditioned at 600 °C for 4 h, covered with aluminium foils and stored in the freezer until they were used. Method blanks, equipment blanks, solvent blanks and standard controls were included during the GC-MS batches for QA/QC. Triplicates were carried out for all experiments tested. The analytes were quantified using an internal standard calibration method. Eleven calibration levels (varying from 1 µg L<sup>-1</sup> to 10,000 µg L<sup>-1</sup>, for most of the compounds) were injected for the instrumental calibration, and the linearity of the calibration curve ( $r^2$ ) was >0.990 for each analyte. Repeatability and reproducibility were expressed as percent relative standard deviation (%RSD) and were calculated for the tests done inter-day or intra-day, respectively. Recovery values for each analyte were calculated as the per cent ratio between the observed value and the actual value with the following equation (Eq. (1)):

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{x_i - x_0}{x_{ss}} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

where  $x_i$  and  $x_0$  are the concentration of

each analyte in the spiked and blank samples, respectively, and  $x_{ss}$  is the concentration of each analyte in the standard solutions.

## 2.7. Calculations to assess human exposure via inhalation

To estimate the human exposure, estimated daily intakes (EDI, in ng kg<sub>bw</sub><sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>) via ambient inhalation was calculated as shown in Eq. (2) [45]:

$$EDI(\text{inh.})_{ap} = \frac{C_{ap} \times IR \times RR \times ABS_a \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

(Eq. 2)

where  $EDI(\text{inh.})_{ap}$  is the average daily dose for each compound  $a$  via ambient inhalation in the microenvironment studied  $p$  (ng kg<sub>bw</sub><sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>),  $C_{ap}$  is the concentration of  $a$  in the samples of microenvironment  $p$  (ng m<sup>-3</sup>),  $IR$  and  $BW$  are the inhalation rate (m<sup>3</sup> day<sup>-1</sup>) and body weight (kg), respectively,  $RR$  is the retention rate of inhaled air (%),  $ABS_a$  is the percentage of compound  $a$  absorbed into the bloodstream (%),  $ET$  is the exposure time (h day<sup>-1</sup>),  $EF$  is the exposure frequency (days years<sup>-1</sup>) and  $ED$  is the exposure duration (years).  $AT$  is the average time (period in days over which exposure is averaged), in the case of these compounds, for non-reported carcinogenic effects of human exposure via inhalation.  $AT$  is  $ED$  per 365 days year<sup>-1</sup>.

Therefore, human exposure to each kind of plastic additive was reported using the sum of concentrations for each group in each microenvironment.

**Table 1.** Retention times, quantifier and qualifier ions and their relative abundance, method detection limits (MDL) and method quantification limits (MQL) expressed in pg m<sup>-3</sup>, apparent recoveries (%), and their repeatability (%RSR, n=3), in brackets of blank and sampled filters for each target compound.

Compound	t <sub>r</sub> (min)	Quantifier ion	Qualifier ions <sup>a</sup>	MDL <sup>b</sup> (pg m <sup>-3</sup> )	MQL <sup>b</sup> (pg m <sup>-3</sup> )	Recovery (%)		
						Blank filters (%RSR, n=3)	0,3 ng m <sup>-3</sup> (%RSR, n=3)	6,9 ng m <sup>-3</sup> (%RSR, n=3)
BHT-Q (1)	8,85	177	135(76); 220(69); 67(51)	3,3	15	108 (4)	91 (8)	92 (3)
BHT (1)	9,29	205	220(27); 57(23); 145(13)	3,8	18	76 (2)	79 (6)	69 (4)
2,4-DTBp (1)	9,37	191	57(35); 206(19); 192(14)	1,0	6,8	94 (1)	103 (4)	96 (1)
BHA (1)	9,98	137	165(92); 180(41); 77(13)	13	64	92 (2)	108 (8)	93 (1)
TBHQ (2)	11,24	123	151(81); 166(33); 77(12)	14	68	103 (7)	101 (3)	112 (7)
BHT-CHO (2)	13,04	219	191(29); 234(24); 57(18)	9,0	45	77 (1)	78 (5)	87 (2)
BHT-OH (2)	13,11	221	57(19); 236(21); 131(10)	16	80	80 (2)	86 (2)	78 (4)
BHT-COOH (2)	14,59	235	207(28); 250(21); 57(15)	-	-	-	-	-
UV P (2)	16,96	225	66(17); 226(16); 65(14)	41	162	79 (2)	86 (5)	84 (4)
Allyl-BzT (2)	19,33	265	250(99); 92(38); 117(31)	13	66	102 (1)	105 (5)	107 (2)
UV 320 (2)	19,85	308	323(28); 309(27); 57(9)	1,0	7,1	106 (3)	98 (5)	111 (1)
UV 326 (2)	21,06	300	315(44); 119(27); 302(34)	6,8	34	119 (2)	103 (6)	89 (1)
UV 329 (2)	21,33	252	253(18); 133(12); 105(7)	14	71	98 (2)	97 (6)	117 (4)
UV 328 (2)	21,66	322	3,23(28); 351(13); 133(7)	1,0	7,3	102 (1)	96 (6)	82 (1)
UV 327 (2)	21,71	342	344(34); 357(24); 57(21)	3,2	15	96 (1)	94 (7)	87 (1)
Irgafos 168 (1)	25,74	441	57(71); 44,2(34); 147(20)	22	108	68 (8)	66 (13)	71 (11)
Irganox 1076 (1)	27,10	530	57(96); 515(64); 531(48)	32	125	105 (2)	111 (9)	98 (7)
ACP-d <sub>10</sub>	10,33	164	162(90); 160(40); 80(39)	-	-	-	-	-
PNT-d <sub>10</sub>	14,22	188	80(23); 94(20); 189 (16)	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Relative abundance in brackets.<sup>b</sup>

MDL

and

MQL

calculated

for a

sampling

volume

of

720

m<sup>3</sup>

and taking

into account

the

method

recoveries.

Different subpopulation groups, classified according to age (infant, children and adult) and divided into off-site workers and off-site residents, schools and by-passers for adults were taken into account. Moreover, with the obtained concentrations, two exposure scenarios –low (based on geometric mean) and high (95<sup>th</sup> percentile)– were simulated for each microenvironment. For non-detected or non-quantified compounds, the USEPA criteria [46] were followed considering half of the method detection limit (MDL) or method quantification limit (MQL), respectively.

## 2.8. Statistical analysis

An experimental design based on a multifactorial design of 3<sup>2</sup>2<sup>1</sup> was used to optimise the PLE extraction conditions. Statistical analysis for the calculation of standardised effects was carried out with STATGRAPHICS Centurion XVII v.17.2.00 from StatPoint Technologies, Inc. (Warrenton, VA, USA). The statistically significant bound at the 95% confidence level of the Pareto charts was also calculated using the software mentioned above. Moreover, response surface graphs for each compound were created with Minitab® 18 statistical software from Minitab Inc. (State Collage, Pennsylvania).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Method optimization

#### 3.1.1. Chromatographic optimization

EtAc was chosen as the solvent for standard preparation because it gave

better results than MeOH, DCM and n-hexane (higher peak area and better repeatability). Moreover, keto-enol tautomerism of TBHQ was observed when n-hexane was used with a ratio of approx. 3, causing two peaks to appear for this compound. Several temperature programs were tested to optimise the separation using a Zebron ZB-50 capillary column. Finally, the optimum chromatographic parameters are the ones described in section 2.4.

Once the separation had been optimized (Figure S-1), instrumental validation parameters were evaluated. Internal standard calibration was used with acenaphthene-d<sub>10</sub> and phenanthrene-d<sub>10</sub> as internal standards. As far as the linearity range was concerned, the lowest point of the calibration curves was the instrumental quantification limit (IQL) and its signal was more than 10 times the signal to noise ratio. These values ranged from 5 µg L<sup>-1</sup> for 2,4-DTBP, UV320 and UV328 to 100 µg L<sup>-1</sup> for Irganox 1076 and UV P. The lowest instrumental detection limit (IDL), calculated as 3 times the signal-to-noise ratio, was 1 µg L<sup>-1</sup> and the highest was 25 µg L<sup>-1</sup> for the same compounds. The calibration curves were linear up to 10 mg L<sup>-1</sup>, except for TBHQ which was 5 mg L<sup>-1</sup>. For BHT-COOH, sensitivity was low when GC-MS was used and its detection limit was 2.5 mg L<sup>-1</sup>. Therefore, the compound was not taken into account for further tests. This may be due to the presence of the carboxylic acid group which causes a bad peak shape and a long tail (see Figure S-1). Instrumental repeatability and reproducibility, calculated at 0.1 mg L<sup>-1</sup> (n=3) and expressed as relative standard

deviation (%RSD), did not exceed 5% (except 6% and 7% for TBHQ and UV329, respectively), while the %RSD values for reproducibility between days were lower than 10%, which corresponds to TBHQ.

### 3.1.2. PLE optimization

Initial PLE experiments were carried out to select the optimal extraction solvent. Taking into account the solubility of the target compounds, the solvents tested were: DCM, EtAc, MeOH and n-hexane. Prior to PLE optimisation, the evaporation step for the various solvents tested was evaluated using miVac Duo Concentrator. In all cases, losses were observed for the more volatile compounds. Therefore, 400 µL of DMF was added prior to the evaporation to prevent the compounds from volatilizing [43]. This approach improved the results, and the losses were less than 5%.

Once the evaporation procedure had been checked, the extraction solvent was optimised. Several QFFs (150 mm Ø) spiked with 100 µL of a standard solution at 10 mg L<sup>-1</sup> for all the compounds were extracted at 80 °C and 1.500 psi in a single cycle of 5 min for all the extraction solvents tested. In all the experiments, the flush volume and purge time were set to 100% and 120 s, respectively. Non-spiked filters were also analysed for each test and the signal of the target compounds was taken into account. PLE extracts were mixed with 400 µL of DMF and evaporated to a volume of ca. 200 µL. Then, 10 µL of the internal standards solution at 100 mg L<sup>-1</sup> was added.

Finally, this mixture was adjusted to 1 mL with EtAc and analysed by GC-MS.

During these solvent optimisation tests, various compounds were observed in the filter blanks at concentrations below 70 µg L<sup>-1</sup>, depending on the solvent used. The target compounds found were the following: BHT-Q, BHT, Irgafos 168 and Irganox 1076 (of which BHT-Q presented the highest concentrations). Therefore, conditioning tests for QFFs and DE were carried out in order to decrease the concentrations found in the filter blanks. QFFs and DE were separately conditioned at 600°C during 4 h and PLE extractions were done with each extraction solvent. Subsequently, it was observed that conditioning DE did not decrease the signal but conditioning QFFs reduced the blank signals to <MQL and even eliminated (<MDL) some compounds (BHT and Irgafos 168). Therefore, QFFs needed to be conditioned before being sampled.

The results obtained for the optimisation of the extraction solvent are summarised in Figure 2. In general, the results were best when EtAc was used to extract the target compounds. Therefore, it was used as the extraction solvent thereafter.

Following the PLE optimisation, the effects of extraction temperature, extraction time and number of cycles were evaluated using a multifactorial design 3<sup>2</sup>2<sup>1</sup> composed of 18 randomised experiments. Table 2 summarises the factors and levels selected for the experimental design.

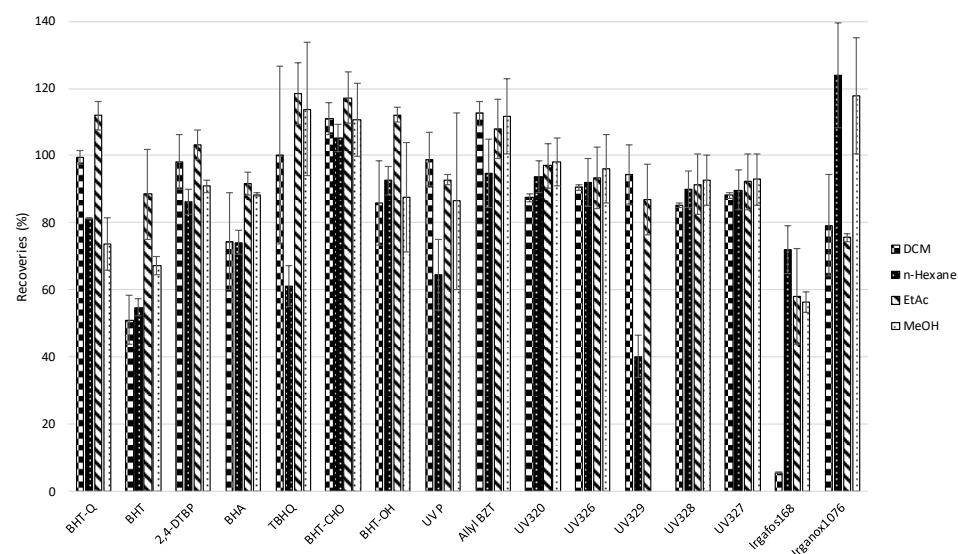
In all of these randomised experiments, the pressure was set to 1500 psi, flush volume to 100% and purge time to 120 s. By way of example, the calculated standardised effects for the three factors and the 2-factor interactions for BHT-OH and Irgafos 168 are shown in the Pareto charts in Figure S-2. The standardised effect is obtained by dividing the estimated effect by its standard error. The vertical line indicates the statistically significant bound at the 95% confidence level.

The temperature factor was statistically significant for most of the compounds. As an example, Figure S-2 shows that increasing the temperature from 80 to 120 °C had a negative effect on the extraction efficiency of polymer additives. The extraction time and the number of cycles did not have an important effect at the levels studied,

and were and were statistically insignificant for all the compounds.

As far as 2-factor interactions are concerned, the effect of the interaction between temperature and the number of cycles (AC) was only significant for BHT-Q. Therefore, the effect of increasing the temperature in the extraction process is different depending on the number of cycles.

Response surface graphs of the factors studied were fitted for each compound. As an example, Figure S-3 shows the fitted response surface for BHT-CHO at 1 cycle. Results were similar for most of the target compounds. In general, extraction times up to 10 min increase extraction recoveries, except for BHT whose recoveries were higher when the extraction time was shorter. For all the PA compounds, recoveries were clearly higher at low temperatures



**Figure 2.** Influence of the solvent on the efficiency of the extraction process (n=3, Mean±SD).

Meanwhile, for some Tinuvins and AAs the increase in the recoveries at lower temperatures was only a little higher. The number of cycles did not improve the recovery values, so one extraction cycle was chosen.

Finally, from the results obtained for all the compounds, we set an extraction temperature of 80 °C, an extraction static time of 10 min and 1 cycle. Table 1 shows the recovery results for blank filters spiked for a final concentration of 2.5 mg L<sup>-1</sup> and their repeatability expressed as the relative standard deviation (%RSD, n=3). As it can be seen, the recovery values were quite high, most of them being around 100%, with the exception of BHT and Irgafos 168, which were about 75%.

compounds, in order to calculate the recovery values. These values ranged from 66% (Irgafos 168) to 119% (UV326) for both concentration levels with method repeatability values (intra-day precision), expressed as %RSD (n=3), between 1 and 13% (see Table 1).

Method reproducibility (inter-day precision) was evaluated at 6.9 ng m<sup>-3</sup> and was found to be between 2 and 19% (%RSD, n=3). The recovery values obtained for the spiked blank filters and the spiked sampled filters were quite similar, therefore, the analytes were quantified by internal standard calibration and the recoveries were used to calculate the final sample concentration.

**Table 2.** Factors and levels selected for the 3<sup>2</sup>2<sup>1</sup> experimental design.

Factors	Levels		
Temperature (°C)	80	100	120
Time (min)	5	10	15
Number of cycles	1	-	2

### 3.2. Method validation

Once the PLE parameters had been optimised, the whole method was validated. The optimal PLE/GC-MS method was applied to sampled filters previously conditioned to evaluate the recoveries in real air samples. Therefore, sampled QFFs (150 Ø) were divided into two parts. One of these parts was spiked at low or high concentration level, (i.e. 0.3 and 6.9 ng m<sup>-3</sup>, respectively) and the other part was used as blank sample to subtract the concentration level of the

The MDL and MQL were calculated with their IDL or IQL and taking into account the sampling volume and the recoveries obtained. For the samples taken in Constantí (720 m<sup>3</sup>), MDLs ranged from 1.0 pg m<sup>-3</sup> (2,4-DTBP, UV320 and UV328) to 41 pg m<sup>-3</sup> (UV P) and MQLs were between 6.8 pg m<sup>-3</sup> (2,4-DTBP) and 162 pg m<sup>-3</sup> (UV P). All of the validation results are shown in Table 1. For the Tarragona harbour samples (1,200 m<sup>3</sup>), the MDLs ranged from 0.8 to 24 pg m<sup>-3</sup> and MQLs were between 4.0 and 97 pg m<sup>-3</sup>.

### 3.3. Polymer additives in PM<sub>10</sub> outdoor air samples

The PLE/GC-MS method was used to analyse the PM<sub>10</sub> outdoor air samples from Constantí and Tarragona harbour. Table 3 shows the arithmetic mean, the concentration range (in pg m<sup>-3</sup>) and the detection rate (in %) of each compound for the samples collected at both sampling points, as well as the sum of the compounds belonging to each family.

The results obtained at both sampling points show that AAs were detected in all samples (DR = 100%) at

higher concentrations than the other compounds. Irgafos 168 and Irganox 1076 are two of the most manufactured and/or imported compounds in the European Economic Area (EEA), in excess of 100,000 tonnes per year [40]. Furthermore, several authors reported their presence in packaging or food packaging at levels of high µg g<sup>-1</sup> [8,18] and they are expected to occur in the environment because of their widespread use in several commodities and industrial processes. Moreover, the highest concentrations were found in Tarragona harbour, maybe because of the nearby plastic industries. As an example, a chromatogram obtained

**Table 3.** Mean concentration, detection rate and concentration range of the target compounds in particulate phase of outdoor air collected in each sampling point (n=10 for both).

Compounds	Constantí			Tarragona harbour		
	Arithmetic mean (pg m <sup>-3</sup> )	DR <sup>a</sup> (%)	Concentration range (pg m <sup>-3</sup> )	Arithmetic mean (pg m <sup>-3</sup> )	DR <sup>a</sup> (%)	Concentration range (pg m <sup>-3</sup> )
BHT-Q	177	100	63 - 350	621	100	162 - 1126
BHT	12	100	43 - 251	100	100	68 - 159
2,4-DTBP	310	100	180 - 412	163	100	148 - 209
BHA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TBHQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BHT-CHO	78	100	<MQL - 131	53	100	30 - 116
BHT-OH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
UV P	n.d.	n.d.	n.d.	129	90	n.d. - 196
Allyl-BZT	<MQL	10	n.d. - <MQL	n.d.	n.d.	n.d.
UV 320	17	70	n.d. - 39	5.4	90	n.d. - 7.2
UV 326	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
UV 329	294	10	n.d. - 294	n.d.	n.d.	n.d.
UV 328	20	70	n.d. - 43	14	100	6.5 - 21
UV 327	38	50	n.d. - 68	n.d.	n.d.	n.d.
Irgafos 168	202	100	<MQL - 293	544	100	<MQL - 2860
Irganox 1076	559	100	295 - 981	500	100	224 - 1854
Σ Tinuvins	69	30	n.d. - 384	132	40	<MQL - 221
Σ PAs	670	57	307 - 898	937	57	452 - 1806
Σ AAs	680	100	303 - 1218	826	100	276 - 3274

<sup>a</sup> Detection rate.

b n.d. = <MDL

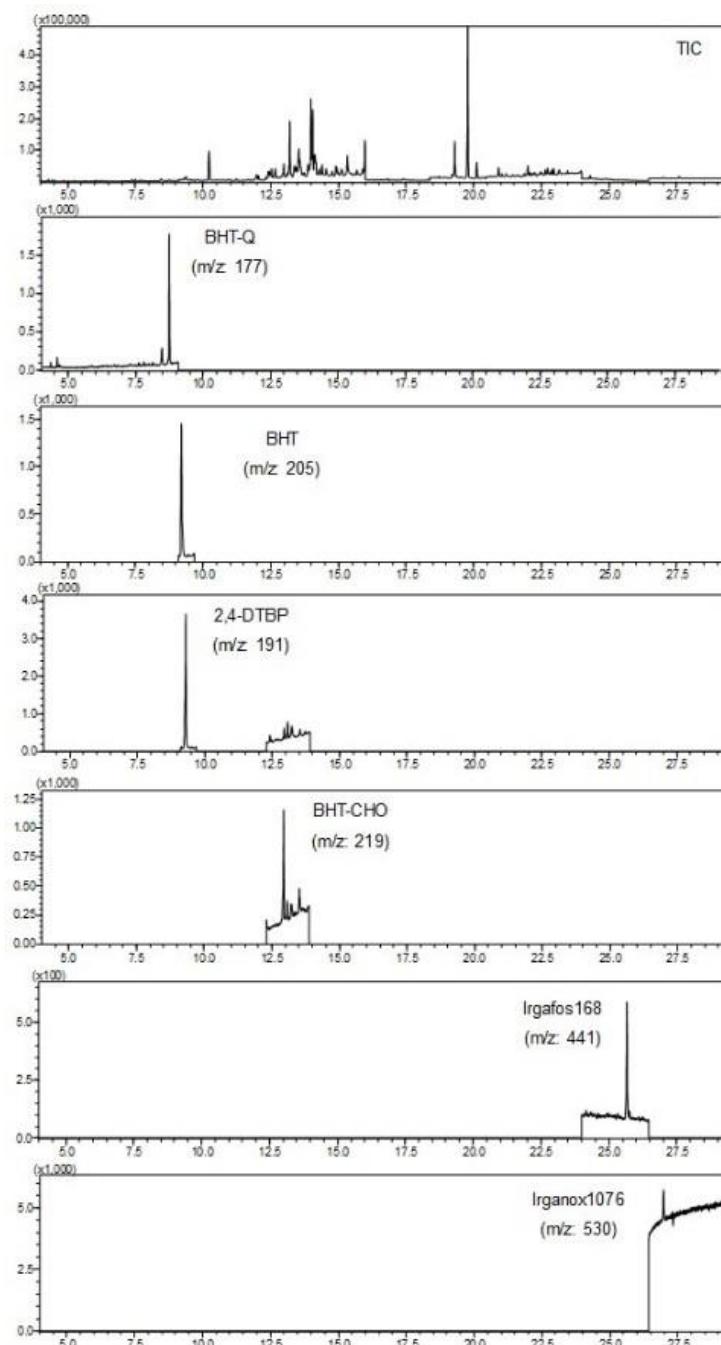
from a Tarragona harbour sample is shown in Figure 3.

In contrast, Tinuvins were the least detected compounds in both locations, with detection rates of 30% and 40% in Constantí and Tarragona harbour, respectively. The Tinuvins detected were as follows: UV P, UV320, UV328 and UV327. Of these, UV P was the most detected with the largest concentrations in Tarragona harbour, which reflects the fact that it is more commonly used than the others (1,000-10,000 tonnes per year vs. 100-1,000 tonnes per year in the EEA) [40]. Moreover, in comparison to other compounds, Tinuin concentrations were 10 times lower at both sampling points. These results are in line with those obtained by Carpinteiro et al. [15], Kim et al. [47] and Rani et al. [38], who reported that concentrations ( $\text{ng g}^{-1}$ ) of these contaminants were lower in indoor dust from different compartments (private houses, vehicle cabins, administrative buildings, etc.) and countries (Philippines, South Korea and Spain), and in plastic marine debris and new products than the levels of aromatic and phenolic antioxidants.

As far as PAs are concerned, the parent antioxidants are BHT, BHA and 2,4-DTBP, which can also come from the degradation of bulky structured Irganoxes while products are being processed [38]. The rest of the target antioxidants are transformation products (TPs) of the parent compounds obtained by different transformation pathways [5,10,28]. The precursors BHT and 2,4-DTBP were found in all samples, with mean concentrations of 121 and

310  $\text{pg m}^{-3}$  for Constantí and 100 and 163  $\text{pg m}^{-3}$  for Tarragona harbour, respectively. However, the other precursor BHA was not detected in any sample from either location. This may be because its  $\log K_{\text{ow}}$  is lower than those of the other precursors (see Table S-1), which means that it is less likely to be adsorbed onto the atmospheric particles. In addition, BHA is less used and consequently less produced (100 - 1,000 tonnes per year in the EEA [40]) compared with the other compounds. These results are in line with those obtained by Wang et al. [17], who reported the detection of BHA in house dust from China, in contrast to the other eleven countries studied, where this compound was not found in any samples. However, Liu et al. [4] found a high detection frequency of BHA but with a low average proportion (14.2 – 73.8  $\text{ng g}^{-1}$ ) in urban and rural house dust samples also in China (Jinan city).

BHT-Q and BHT-CHO were the only TPs found (DR = 100%), with BHT-Q being the most abundant, whereas TBHQ and BHT-OH were not found at either of the sampling points. This fact could be explained by the absence of BHA, the major transformation product of which is TBHQ [5]. Moreover, the lack of BHT-OH might be due to its possible oxidation to BHT-CHO in ambient conditions via photodegradation mechanisms as suggested by Fernandez-Alvarez et al. [28]. In addition, the non-detected PAs are those with the lowest  $\log K_{\text{ow}}$  (see Table S-1), which may be another reason why they have not been detected in any sample. 2,4-DTBP may be present because it has long been used as a



**Figure 3.** A total ion chromatogram (TIC) from Tarragona harbour sample and the extracted ions of the compounds detected.

chemical intermediate for the synthesis of Tinuvins, antioxidants and other chemical intermediates [16]. Finally, between 10,000 and 100,000 tonnes of BHT are manufactured in the EEA every year and it is one of the most used plastic additive, so it is only to be expected that it will be found in the environment. However, as mentioned above, Fernandez-Alvarez et al. [28] made a study of UV irradiation to BHT to elucidate its TPs. They showed that in less than 20 min BHT completely photodegraded into its TPs, which explains why it was found in lower concentrations than BHT-Q. Zhang et al. [30] also reported the ubiquitous detection in indoor dust of BHT in Nanjing (China), the prominent transformation product of which is BHT-Q followed to a lesser extent by BHT-CHO and BHT-OH. This order may be also explained due to their hydrophobicities ( $\log K_{ow} = 5.10, 4.42, 4.20$  and  $3.68$ , respectively).

### 3.4. Human exposure via outdoor inhalation

Several factors can influence the extent to which humans are exposed to air contaminants (in vapour or the particulate phase), such as the concentration of chemicals at the location, human breathing rate, human activity pattern, duration and frequency of exposure, gender and body weight, among others [45]. Therefore, it is important to take into account all these parameters when calculating EDIs via ambient inhalation. Table S-2 shows the values for the parameters used in Eq. (2) recommended by [45] for  $PM_{10}$  ambient inhalation. Moreover, the retention rate

of inhaled air ( $RR$ ) and the percentage of chemicals absorbed into the bloodstream ( $ABS_a$ ) were assumed to be 100% for all the compounds in all cases and scenarios. To the best of our knowledge, this is the first study to provide multi-case exposure assessment for such a wide variety of polymer additives based on outdoor air samples from two locations influenced by different industrial activities. However, the limited number of samples and their representativeness is a major source of uncertainty in these intake values.

Figure 4 shows the EDIs for each group of plastic additives and the different subpopulation groups in each microenvironment studied. In general, EDIs were higher for infants and children than for adults, and also higher for adult residents than adult workers because they spent more time in outdoor environments. This suggests that children may be at higher risk because they are more sensitive during the developmental stage. The EDIs in high exposure scenarios were calculated on the basis of the 95th percentile concentrations of the compounds, while the EDIs in low exposure scenarios were calculated using the geometric mean (GM) concentrations. In addition, human exposure to all compounds was greater in Tarragona harbour than in Constantí. In the worst case exposure scenario, the  $\Sigma$ PAs EDIs for Tarragona harbour varied from 113.6 to 320.0  $\mu\text{g kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ day}^{-1}$  (Table S-3). In comparison with the EDIs of food in Korea ( $40 \mu\text{g kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ) and America ( $0.39 \text{ mg kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ) [10], the ambient inhalation exposure was much lower. On the other

hand, in comparison with exposure through the ingestion of indoor dust for urban and rural residents in China, similar values can be seen for adults who reside in rural areas (ranging from 0.06 to 0.94 ng kg<sub>bw</sub><sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> based on the GM of the concentrations) [6].

Unlike the PAs and AAs in Tarragona harbour, the EDIs of Tinuvins were lower

than in Constantí. As can be seen in Table S-3, the Tinuvins values in Constantí ranged from 21.2 (job-adult) to 59.7 pg kg<sub>bw</sub><sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> (children) for the worst case of exposure, which was 2 times higher than the values in Tarragona harbour. Kim et al. [47] calculated the EDIs for some Tinuvins through house dust ingestion in the Philippines. In the worst exposure

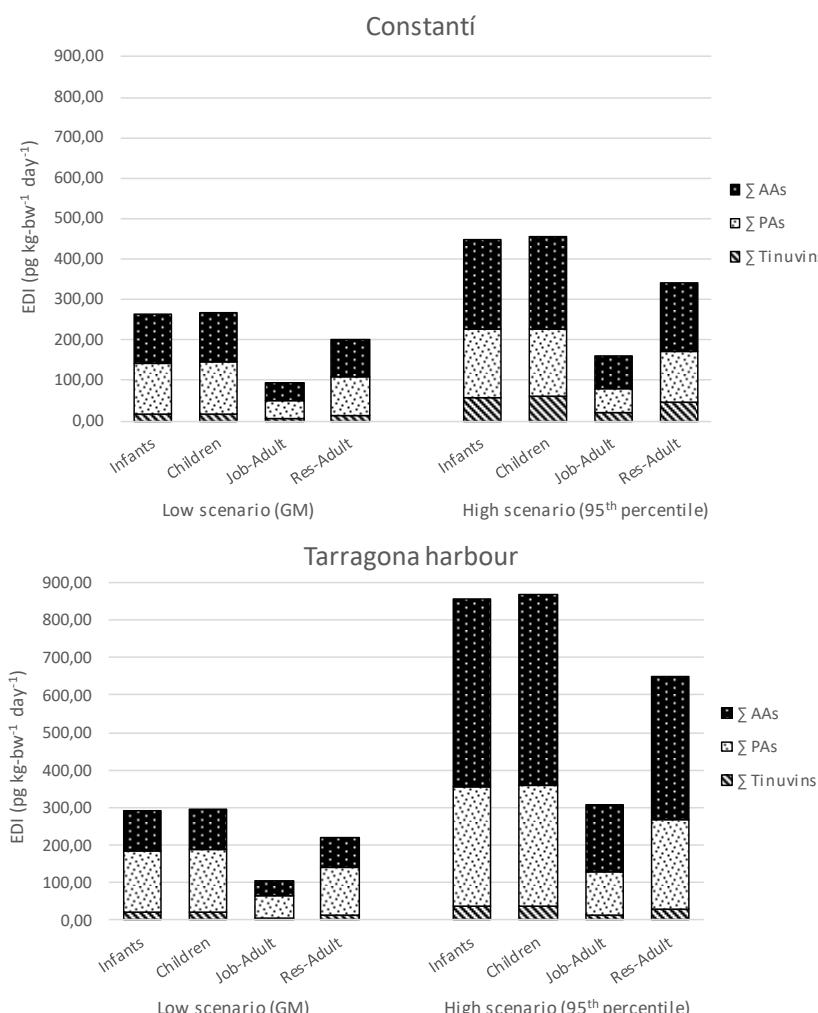


Figure 4. EDIs for each group of contaminants via outdoor inhalation.

scenario, they calculated EDI values between 0.009 (UV234) and 0.3 ng kg<sub>bw</sub><sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> (UV320) for adults and between 0.2 and 6.3 ng kg<sub>bw</sub><sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> for children. Therefore, the results obtained in the present paper and those obtained in the study mentioned above show that exposure to these compounds was slightly higher through dust ingestion. These results demonstrate that house dust ingestion is more significant as an exposure pathway to these contaminants for the population than ambient inhalation. However, inhalation intake has to be considered as one of the possible human exposure pathways.

Finally, due to the low toxicological information, only data on chronic effects such as the non-observed adverse effect level (NOAEL) values were available for UV328 (15 mg kg<sub>bw</sub><sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> for rats) [47], UV320 (0.1 mg kg<sub>bw</sub><sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> for male rats and 2.5 mg kg<sub>bw</sub><sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> for female rats) [39] and BHT (25 mg kg<sub>bw</sub><sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> for rats) [10]. These NOAELs were used to estimate the reference dose value (RfD) for each compound. The RfDs were calculated by dividing NOAEL by a safety factor of 10,000 as described by Kim et al. [47] to minimize the toxicological risks for compounds. The RfDs for infants, children and adults were as follows: UV328=0.024, 0.044 and 0.105 mg day<sup>-1</sup>; UV320=0.16, 0.29 and 0.7 µg day<sup>-1</sup>; and BHT=0.04, 0.07 and 0.18 mg day<sup>-1</sup>, respectively. Therefore, comparing the EDIs obtained in this study with the RfDs, it can be observed that ambient inhalation exposure is not dangerous for the human population that are close to the sampling points. However, more

detailed information is required for other exposure pathways, because ambient inhalation is supplemented with other exposure pathways, such as ingestion of different foods and beverages, indoor inhalation and dermal absorption.

#### 4. Conclusions

A simple and sensitive analytical method to simultaneously determine 16 plastic additives including their transformation products using PLE followed by GC-MS has been developed, validated and applied to real samples of particulate matter from outdoor air. The method extracts most of the target compounds with recoveries above 85% and can detect and quantify them even at low pg m<sup>-3</sup> levels.

Samples collected from two locations influenced by different types of industrial emissions showed the presence of these compounds, the most commonly detected of which were the aromatic antioxidants (680-826 pg m<sup>-3</sup>, DR=100%) and phenolic antioxidants (670-937 pg m<sup>-3</sup>, DR=57%) compared to Tinuvins (69 – 132 pg m<sup>-3</sup>, DR < 40%). The only PAs detected were the 2,4-DTBP, BHT and their transformation products (BHT-Q and BHT-CHO). Nearly all of the Tinuvins were determined in one sample from both sampling sites, with UV328 being the most detected compound.

The results show that these polymer additives are released into the atmosphere, possibly due to their widespread use in the plastic industry and their presence in several daily

use products. Hence, humans are shown to be subject to chronic exposure via ambient inhalation. The EDIs for the various population age groups were low for ambient air inhalation. In the worst case scenario,  $0.51 \text{ ng kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ day}^{-1}$  was the highest EDI for children, which is five times lower than the intake calculated for urban indoor dust. Therefore, the results derived from this study suggest that human exposure to these plastic additives via ambient inhalation do not pose an immediate health risk to the population of the Tarragona region.

### Acknowledgments

The financial support for the research leading to these results was provided by Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MINECO), the Agencia Estatal de Investigación (AEI) and the European Regional Development Fund (ERDF) (CTQ2017-84373-R). Moreover, the authors would like to thank the National System of Youth Guarantee financed by the European Social Fund (ESF) and the Youth Employment Initiative (IEJ) for Alba Maceira's contract (PEJ-2014-P-00157) in the activity "Soporte en instrumentación analítica en laboratorio de aplicaciones" (PEJ-2014-A-84151). They would also like to thank the collaboration of Port de Tarragona, especially its staff, for collecting the samples, as well as the "Xarxa de Vigilància i Previsió de la Contaminació Atmosfèrica" (XVPCA) of the Catalan Government for allowing us to use the sampling location.

### REFERENCES

- [1] M.A. Farajzadeh, M. Bahram, J.Å. Jönsson, Dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography -diode array detection as an efficient and sensitive technique for determination of antioxidants, *Anal. Chim. Acta* 591 (2007) 69–79. doi:10.1016/j.aca.2007.03.040.
- [2] L. Guo, M.Y. Xie, A.P. Yan, Y.Q. Wan, Y.M. Wu, Simultaneous determination of five synthetic antioxidants in edible vegetable oil by GC-MS, *Anal. Bioanal. Chem.* 386 (2006) 1881–1887. doi:10.1007/s00216-006-0738-1.
- [3] M. Ding, J. Zou, Rapid micropreparation procedure for the gas chromatographic-mass spectro-metric determination of BHT, BHA and TBHQ in edible oils, *Food Chem.* 131 (2012) 1051–1055. doi:10.1016/j.foodchem.2011.09.100.
- [4] R. Liu, Y. Lin, T. Ruan, G. Jiang, Occurrence of synthetic phenolic antioxidants and transformation products in urban and rural indoor dust, *J. Hazard. Mater.* 221 (2017) 227–233. doi:10.1016/j.envpol.2016.11.069.
- [5] R. Rodil, J.B. Quintana, R. Cela, Oxidation of synthetic phenolic antioxidants during water chlorination, *J. Hazard. Mater.* 199–200 (2012) 73–81. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.058.
- [6] R. Liu, T. Ruan, S. Song, Y. Lin, G. Jiang, Determination of synthetic

- phenolic antioxidants and relative metabolites in sewage treatment plant and recipient river by high performance liquid chromatography -electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1381 (2015) 13–21. doi: 10.1016/j.chroma.2014.11.042.
- [7] M. González, M. Gallego, M. Valcárcel, Gas chromatographic flow method for the preconcentration and simultaneous determination of antioxidant and preservative additives in fatty foods, *J. Chromatogr. A.* 848 (1999) 529–536. doi: 10.1016/S0021-9673(99)00411-2.
- [8] Y. Gao, Y. Gu, Y. Wei, Determination of polymer additives-antioxidants and ultraviolet (UV) absorbers by high-performance liquid chromatography coupled with UV photodiode array detection in food simulants, *J. Agric. Food Chem.* 59 (2011) 12982–12989. doi:10.1021/jf203257b.
- [9] J. Whysner, G.M. Williams, Butylated Hydroxyanisole Mechanistic Data and Risk Assessment: Conditional Species-Specific Cytotoxicity, Enhanced Cell Proliferation, and Tumor Promotion, 71 (1996) 137–15.
- [10] B. Nieva-Echevarría, M.J. Manzanos, E. Goicoechea, M.D. Guillén, 2,6-Di-Tert-Butyl-Hydroxy-toluene and Its Metabolites in Foods, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 14 (2015) 67–80. doi:10.1111/ 1541-4337.12121.
- [11] I. Carpinteiro, M. Ramil, I. Rodríguez, J.M.F. Nogueira, Combining stir-bar sorptive extraction and large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of benzotriazole UV stabilizers in wastewater matrices, *J. Sep. Sci.* 35 (2012) 459–467. doi:10.1002/ jssc.201100448.
- [12] F.A. Andersen, Final Report on the Safety Assessment of BHT, *Int. J. Toxicol.* 21 (2013) 19–94. doi:10.1080/10915810290096513.
- [13] L. Hermabessiere, A. Dehaut, I. Paul-Pont, C. Lacroix, R. Jezequel, P. Soudant, G. Duflos, Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review, *Chemosphere.* 182 (2017) 781–793. doi: 10.1016/j.chemosphere. 2017.05.096.
- [14] J. Casado, I. Rodríguez, I. Carpinteiro, M. Ramil, R. Cela, Gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry determination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in sludge samples, *J. Chromatogr. A.* 1293 (2013) 126–132. doi:10.1016/ j.chroma.2013.03.050.
- [15] I. Carpinteiro, B. Abuín, I. Rodríguez, M. Ramil, R. Cela, Pressurized solvent extraction followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of benzotriazole light stabilizers in indoor dust, *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 3729–3735. doi:10.1016/j.chroma.2010. 04.022.

- [16] M. Rani, W.J. oon Shim, G.M. yung Han, M. Jang, N.A. hmed Al-Odaini, Y.K. yong Song, S.H. ee Hong, Qualitative Analysis of Additives in Plastic Marine Debris and Its New Products, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 69 (2015) 352–366. doi:10.1007/s00244-015-0224-x.
- [17] W. Wang, A.G. Asimakopoulos, K.O. Abualnaja, A. Covaci, B. Gevao, B. Johnson-Restrepo, T.A. Kumosani, G. Malarvannan, T.B. Minh, H.B. Moon, H. Nakata, R.K. Sinha, K. Kannan, Synthetic Phenolic Antioxidants and Their Metabolites in Indoor Dust from Homes and Microenvironments, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 428–434. doi: 10.1021/acs.est.5b04826.
- [18] C. Moreta, M.-T. Tena, Determination of plastic additives in packaging by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1414 (2015) 77–87. doi:10.1016/j.chroma.2015.08.030.
- [19] W. Camacho, S. Karlsson, Quality-determination of recycled plastic packaging waste by identification of contaminants by GC-MS after microwave assisted extraction (MAE), *Polym. Degrad. Stab.* 71 (2000) 123–134. doi: 10.1016/S0141-3910(00)00163-4.
- [20] N.B. Tombesi, H. Freije, Application of solid-phase micro-extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry to the determination of butylated hydroxytoluene in bottled drinking water, *J. Chromatogr. A.* 963 (2002) 179–183. doi: 10.1016/S0021-9673 (02)00217-0.
- [21] B. Li, Z.W. Wang, Q.B. Lin, C.Y. Hu, Q.Z. Su, Y.M. Wu, Determination of Polymer Additives-Antioxidants, Ultraviolet Stabilizers, Plasticizers and Photoinitiators in Plastic Food Package by Accelerated Solvent Extraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.* 53 (2015) 1026–1035. doi:10.1093/chromsci/bmu159.
- [22] J. Carrero, V. Oliva, B. Navascués, F. Borrull, M. Galià, Determination of antioxidants in polyolefins by pressurized liquid extraction prior to high performance liquid chromatography, *Polym. Test.* 46 (2015) 21–25. doi:10.1016/j.polymertesting.2015.06.005.
- [23] R. Liu, T. Ruan, T. Wang, S. Song, F. Guo, G. Jiang, Determination of nine benzotriazole UV stabilizers in environmental water samples by automated on-line solid phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta.* 120 (2014) 158–166. doi:10.1016/j.talanta.2013.10.041.
- [24] R. Liu, S. Song, Y. Lin, T. Ruan, G. Jiang, Occurrence of synthetic phenolic antioxidants and major metabolites in municipal sewage sludge in China, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 2073–2080. doi:10.1021/es505136k.
- [25] E. Fries, W. Püttmann, Analysis of the antioxidant butylated

- hydroxytoluene (BHT) in water by means of solid phase extraction combined with GC/MS, *Water Res.* 36 (2002) 2319–2327. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00453-5.
- [26] E. Fries, W. Püttmann, Monitoring of the antioxidant BHT and its metabolite BHT-CHO in German river water and ground water, *Sci. Total Environ.* 319 (2004) 269–282. doi: 10.1016/S0048-9697(03)00447-9.
- [27] R. Rodil, J.B. Quintana, G. Basaglia, M.C. Pietrogrande, R. Cela, Determination of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in water samples by downscaled solid-phase extraction, silylation and gas chromatography-mass spectro-metry, *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 6428–6435. doi: 10.1016/j.chroma.2010.08.020.
- [28] M. Fernandez-Alvarez, M. Lores, E. Jover, C. Garcia-Jares, J.M. Bayona, M. Llompart, Photo-solid-phase microextraction of selected indoor air pollutants from office buildings. Identification of their photolysis intermediates, *J. Chromatogr. A.* 1216 (2009) 8969–8978. doi: 10.1016/j.chroma.2009.10.047.
- [29] A. Nilsson, V. Lagesson, C.G. Bornehag, J. Sundell, C. Tagesson, Quantitative determination of volatile organic compounds in indoor dust using gas chromatography - UV spectrometry, *Environ. Int.* 31 (2005) 1141–1148. doi: 10.1016/j.envint.2005.04.003.
- [30] R. Zhang, C. Li, Y. Li, X. Cui, L.Q. Ma, Determination of 2,6-di-tert-butyl-hydroxytoluene and its transformation products in indoor dust and sediment by gas chromatography – mass spectrometry coupled with precolumn derivatization, *Sci. Total Environ.* 619–620 (2018) 552–558. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.115.
- [31] I. Carpinteiro, B. Abuín, M. Ramil, I. Rodríguez, R. Cela, Matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the determination of benzotriazole UV absorbers in sediments, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 519–527. doi: 10.1007/s00216-011-5386-4.
- [32] A.S. Silva, R.S. García, I. Cooper, R. Franz, P.P. Losada, Compilation of analytical methods and guidelines for the determination of selected model migrants from plastic packaging, *Trends Food Sci. Technol.* 17 (2006) 535–546. doi:10.1016/j.tifs.2006.04.009.
- [33] A. Elie Cor Ejade, A. Bule, L. Prouteau, S. Chatti, E. Cren, E. Vulliet, Development and optimisation of home-made stir bar sorptive extraction for analysis of plastic additives: application in human urine, 9 (2017) 3549–3560. doi:10.1039/c7ay00696a.
- [34] C. Pouech, A. Kiss, F. Lafay, D. Léonard, L. Wiest, C. Cren-Olivé, E. Vulliet, Human exposure assessment to a large set of polymer additives through the analysis of urine by solid phase

- extraction followed by ultra high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1423 (2015) 111–123. doi: 10.1016/j.chroma.2015.10.091.
- [35] W. Wang, P. Kannan, J. Xue, K. Kannan, Synthetic phenolic antioxidants, including butylated hydroxytoluene (BHT), in resin-based dental sealants, *Environ. Res.* 151 (2016) 339–343. doi:10.1016/j.envres.2016.07.042.
- [36] J.N. Hahladakis, C.A. Velis, R. Weber, E. Iacovidou, P. Purnell, An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 179–199. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.10.014.
- [37] J.I. Cacho, N. Campillo, P. Viñas, M. Hernández-Córdoba, Determination of synthetic phenolic antioxidants in edible oils using microvial insert large volume injection gas-chromatography, *Food Chem.* 200 (2016) 249–254. doi:10.1016/j.foodchem.2016.01.026.
- [38] M. Rani, W.J. Shim, G.M. Han, M. Jang, Y.K. Song, S.H. Hong, Benzotriazole-type ultraviolet stabilizers and antioxidants in plastic marine debris and their new products, *Sci. Total Environ.* 579 (2017) 745–754. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.11.033.
- [39] H. Nakata, R. Shinohara, S. Murata, M. Watanabe, Detection of benzotriazole UV stabilizers in the blubber of marine mammals by gas chromatography-high resolution mass spectrometry (GC-HRMS), *J. Environ. Monit.* 12 (2010) 2088–92. doi:10.1039/c0em00170h.
- [40] ECHA - REACH, Registered Substances. <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances> (accessed June 5, 2018).
- [41] M.-H. Yang, H.-J. Lin, Y.-M. Choong, A rapid gas chromato-graphic method for direct determination of BHA, BHT and TBHQ in edible oils and fats, *Food Res. Int.* 35 (2002) 627–633. doi: 10.1016/S0963-9969(01)00164-8.
- [42] E.S. Galvão, J.M. Santos, A.T. Lima, N.C. Reis, M.T.D. Orlando, R.M. Stuetz, Trends in analytical techniques applied to particulate matter characterization: A critical review of fundaments and applications, *Chemosphere.* 199 (2018) 546–568. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.02.034.
- [43] A. Maceira, R.M. Marcé, F. Borrull, Occurrence of benzothiazole, benzotriazole and benzene-sulfonamide derivates in outdoor air particulate matter samples and human exposure assessment, *Chemosphere.* 193 (2018) 557–566. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.073.
- [44] AEQT, Assosiació Empresarial Química de Tarragona, (2018). [www.aeqtonline.com](http://www.aeqtonline.com) (accessed March 26, 2018).

- [45] K. Asante-Duah, Chapter 6: Exposure assessment: Analysis of human intake of chemicals, in: B.J.A. and J.T. Trevors (Ed.), Public Heal. Risk Assess. Hum. Expo. to Chem., Kluwer Academic Publishers , The Netherlands, 2002: pp. 105–135.
- [46] US Environmental Protection Agency, Assigning values to non-detected/ non-quantified pesticide residues in human health food exposure assessments, (2000) 1–25.
- [47] J.W. Kim, T. Isobe, G. Malarvannan, A. Sudaryanto, K.H. Chang, M. Prudente, S. Tanabe, Contamination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in house dust from the Philippines: Implications on human exposure, Sci. Total Environ. 424 (2012) 174–181. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.02.04.

**SUPPLEMENTARY MATERIAL****Table S-1.** The structure, acronym, CAS and different phsyco-chemical properties.

Family	Compound	Acronym	Structure	CAS	BP (°C)	$\log K_{ow}$
Phenolic antioxidants	2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol	BHT		128-37-0	265	5,17
	3(2)-tert-butyl-4-methoxyphenol	BHA		25013-16-5	268	3,50
	2,4-di-tert-butylphenol	2,4-DTBP		96-76-4	264	4,61
Phenolic antioxidants transformation products'	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde	BHT-CHO		1620-98-0	289	4,15
	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid	BHT-COOH		1421-49-4	341	4,18
	2,6-di-tert-butylcyclohexa-2,5-diene-1,4-dione	BHT-Q		719-22-2	285	3,77

**Table S-1.** (continued).

Family	Compound	Acronym	Structure	CAS	BP (°C)	Log K <sub>ow</sub>
Phenolic antioxidents transformation products'	2-(3,5-di-tert-butyl-4-(hydroxymethyl)phenol	BHT-OH		88-26-6	306	3.50
	2-tert-butylbenzene-1,4-diol	TBHQ		1948-33-0	291	2.26
	2-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole	UV 320		3846-71-7	444	6.85
	2-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	UV 326		3896-11-5	460	6.81
	2,4-di-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)phenol	UV 327		3864-99-1	469	7.54
Tinuvin	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylophenol	UV 328		25973-55-1	469	7.87
	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol	UV 329		3147-75-9	472	7.42

**Table S-1.** (continued).

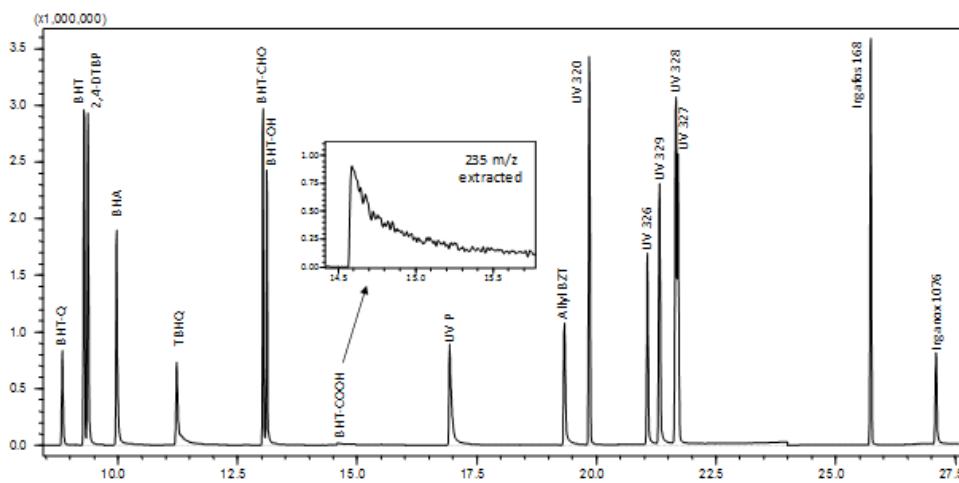
Family	Compound	Acronym	Structure	CAS	BP (°C)	Log K <sub>ow</sub>
Tinuviins	2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole	UV P		2440-22-4	225	4,30
	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-propenyl)phenol	Allyl BZT		2170-39-0	451	5,22
Aromatic antioxidants (AAs)						
	tri(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite	Irgafos 168		31570-04-4	594	13,7
	octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate	Irganox 1076		2082-79-3	568	13,5

**Table S-2.** Values used in Eq. (2).

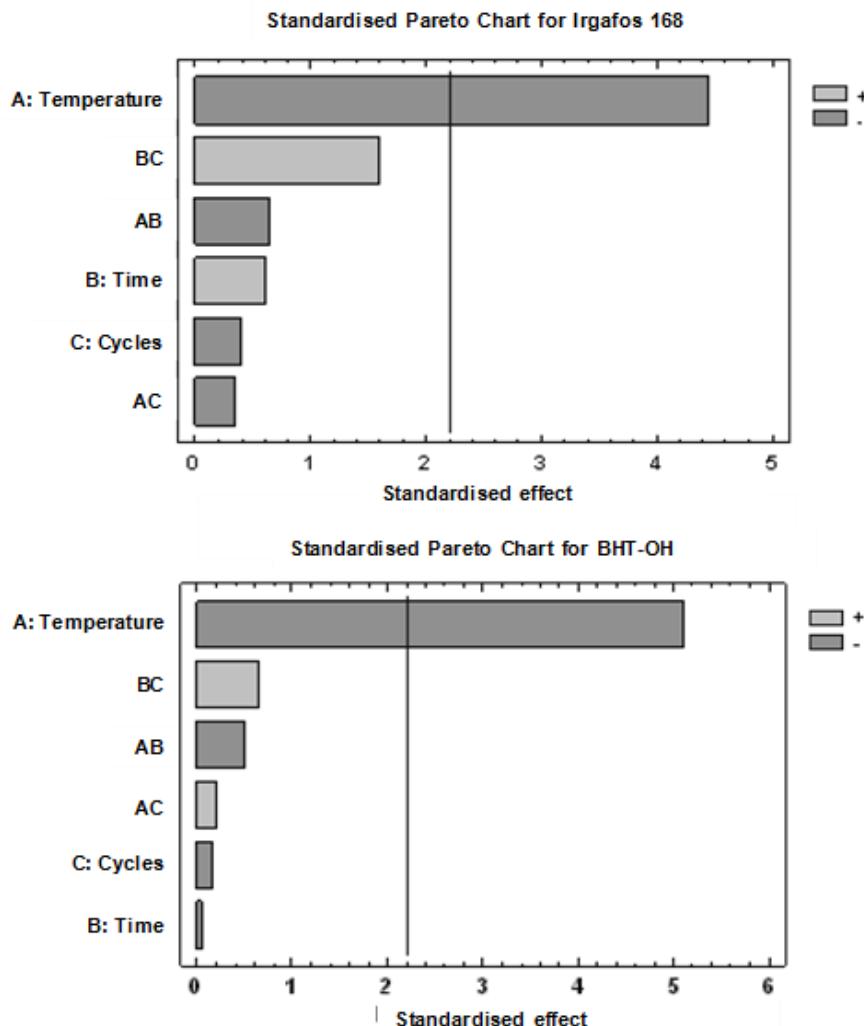
Parameter	Infants (1-6 years)	Children (6-12 years)	Adults	
			Off-site residents, schools and by-passers	Off-site workers
Average body weight (BW, kg)	16	29	70	70
Average lifetime exposure period (ED, years)	5	6	58	58
Inhalation rate (IR, $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ )	0.25	0.46	0.83	0.83
Retention rate of inhaled air (RR, %)	100	100	100	100
Frequency of $\text{PM}_{10}$ inhalation (EF, days year $^{-1}$ )	365	365	365	260
Duration of $\text{PM}_{10}$ inhalation (outside) (ET, h day $^{-1}$ )	12	12	12	8
Period over which exposure is averaged (AT, days)	1825	2190	21170	21170

**Table S-3.** Estimated daily intakes ( $EDI_{outinh}$ ,  $\text{pg kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ) of  $\sum \text{Tinuvin}$ s,  $\sum \text{PAs}$  and  $\sum \text{AAs}$  through inhalation of particulate matter from outdoor air from two sampling sites for several age groups for different exposure scenarios.

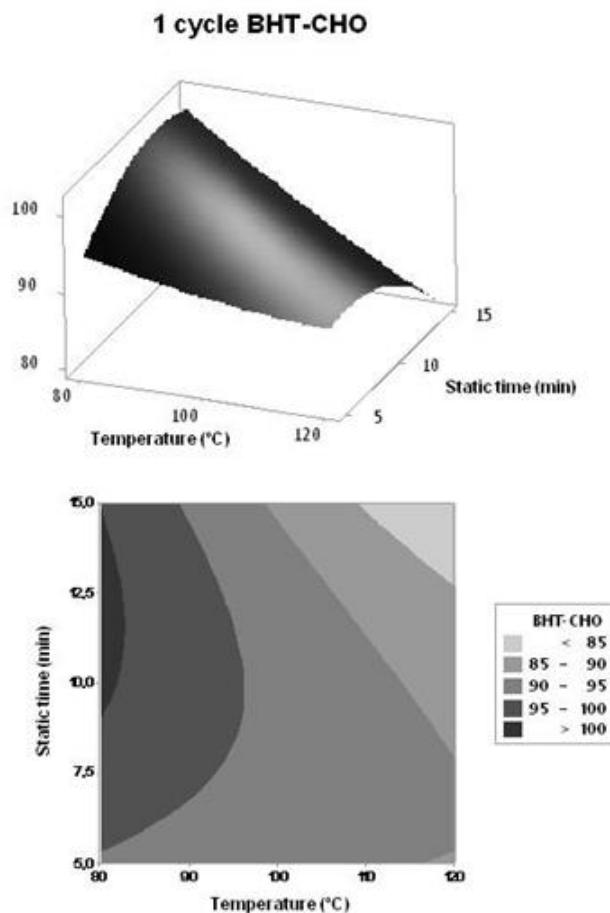
Sampling site	Compounds	Low exposure scenario (GM <sup>a</sup> )						High exposure scenario (95 <sup>th</sup> percentile)						Infants			Children			Job-Adult			Res-Adult				
		Infants			Children			Job-Adult			Res-Adult			Infants			Children			Job-Adult			Res-Adult				
		$\Sigma \text{Tinuvin}$ s	15,1	15,4	5,5	11,5	58,8	59,7	21,2	44,6	$\Sigma \text{PAs}$	126,8	128,8	45,7	96,3	166,4	168,9	60,0	126,3	$\Sigma \text{AAs}$	121,8	123,6	43,9	92,4	224,6	228,0	80,9
Constantí	$\Sigma \text{Tinuvin}$ s	20,1	20,4	7,3	15,3	38,5	39,1	13,9	29,3	Tarragona harbour	165,9	168,5	59,8	125,9	315,2	320,0	113,6	239,2	Tarragona harbour	106,5	108,1	38,4	80,8	500,8	508,4	180,5	380,0
	$\Sigma \text{PAs}$																										
	$\Sigma \text{AAs}$																										



**Figure S-1.** Chromatogram obtained from a standard solution of  $2.5 \text{ mg L}^{-1}$  for all the target compounds.



**Figure S-2.** Standardised Pareto charts for the mean and 2-factor effects interactions of the multifactorial design for Irgafos 168 and BHT-OH.



**Figure S-3.** BHT-CHO response surface for the extraction temperature against the extraction time (1 cycle).

*3.2.3. Multi-residue analysis of several high-production-volume chemicals  
in the particulate matter from outdoor air. A preliminary  
human exposure estimation*

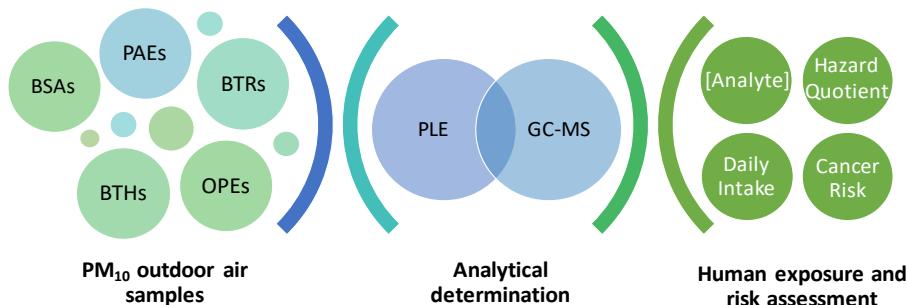
UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

## MULTI-RESIDUE ANALYSIS OF SEVERAL HIGH-PRODUCTION-VOLUME CHEMICALS PRESENT IN THE PARTICULATE MATTER FROM OUTDOOR AIR. A PRELIMINARY HUMAN EXPOSURE ESTIMATION.

Alba Maceira<sup>a</sup>, Irma Pecikoza<sup>a</sup>, Rosa Maria Marcé<sup>a\*</sup> and Francesc Borrull<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry and Organic Chemistry, Faculty of Chemistry,  
Campus Sescelades, Universitat Rovira i Virgili, Marcel·lí Domingo s/n,  
43007 Tarragona, Spain

### Abstract



A multi-residue method based on gas chromatography-mass spectrometry combined with pressurised liquid extraction was developed to determine seven organophosphate esters (OPEs), six phthalate esters (PAEs), four benzotriazoles (BTRs), five benzothiazoles (BTHs) and four benzenesulfonamides (BSAs) in particulate matter samples from outdoor air. All of these compounds are among the named high-production volume chemicals (HPVCs) and some of them have shown to be harmful to human, therefore they have been subject for legal regulation in order to control their production and usage. Under optimised conditions, high recovery values (>80%) and low detection limits ( $\text{pg m}^{-3}$ ) were obtained for most of the compounds with accuracy values between 83% and 118%.

Some samples from two locations surrounded by different industry activities showed the widespread occurrence of all the PAEs, followed by some OPEs. Diethylhexyl phthalate (DEHP) was the most abundant compound with concentrations ranging from 1.9 to 97.7  $\text{ng m}^{-3}$ . With the concentrations found, estimated daily intakes through outdoor inhalation were calculated for each contaminant and for different population groups classified by age (infants, children and adults) in two possible exposure scenarios (low and high). Then, hazard quotients and carcinogenic risks were estimated for several compounds, those that had toxicological parameters available. This preliminary result showed no significant risks via ambient inhalation for the exposed population, however more research is needed to confirm the present results.

**Keywords:** *high-production volume chemicals, gas chromatography-mass spectrometry, outdoor air particulate matter samples, human inhalation exposure, risk characterization.*

## 1. Introduction

Organophosphate esters (OPEs), phthalate esters (PAEs), benzotriazole (BTRs), benzothiazole (BTHs) and benzosulfonamide (BSAs) derivatives are among the high-production volume chemicals (HPVC). These chemicals are produced in large quantities in several countries around the world (OECD, 2009). Since these compounds are not chemically bonded as part of chemical compounds in the products in which they are present (Chen et al., 2018; Ji et al., 2014), they can be released easily during industrial production or from the final product into the environment and food. Once the compound has entered the environment, it can be distributed among different environmental compartments depending on their physico-chemical properties. Thus, in recent years, the interest in the environmental distribution and fate of these compounds has substantially increased because they have been detected in a wide range of environmental matrices, such as surface waters, marine organisms, ambient and indoor air, sludge, sediments, soils and indoor and outdoor dust, among others (Björklund et al., 2004; Herrero et al., 2014a; Khan et al., 2016; Net et al., 2015). As these products are applied widely, it can be expected that they are a common component of outdoor air and can thus pose a threat since they are pollutants that may be harmful to wildlife and human health (Škrbić et al., 2016). Moreover, some of them have recently been considered emerging organic contaminants (EOCs) (Hou et al., 2016; Wei et al., 2015).

With regard to the mentioned above, some of these target pollutants present different adverse health effects for humans. For example, several PAEs may cause endocrine and metabolic disorders, respiratory effects, reproductive toxicities and can alter thyroid hormone concentrations (Ji et al., 2014; Ma et al., 2014; Wang et al., 2015). Moreover, they can also cause neuron developmental abnormalities and carcinogenesis, especially when high doses of diethylhexyl phthalate (DEHP) are administrated (Voss et al., 2005). Therefore, because of their potential health and environmental risks, the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) marked six PAEs as priority pollutants, including diethyl phthalate (DEP), di-n-octyl phthalate (DnOP), di-iso-butyl phthalate (DiBP), dimethyl phthalate (DMP), butylbenzyl phthalate (BBP), and DEHP (U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2012). The toxic effects of some OPEs include neurotoxic effects and the inhibition of the androgen receptor in *in vitro* experiments. They have also been linked to reducing sperm concentration (Abdallah and Covaci, 2014) and asthma and allergic rhinitis (Araki et al., 2014). Different toxicological studies have shown that some BTHs can cause dermatitis, respiratory irritation, as well as have adverse effects on the kidney and liver after sufficient exposure (Asimakopoulos et al., 2013; Avagyan et al., 2015; Wan et al., 2016). BTRs showed acute toxicity in fish and they have already been classified as toxic contaminants to aquatic organisms (Shi et al., 2019). More limited information is currently available for

BSAs; however, moderate toxicity has been observed for *p*-TSA (Speltini et al., 2016).

Most of these compounds can be analysed using either gas chromatography (GC) (Aragón et al., 2012; Herrero et al., 2014a; Maceira et al., 2019; Quintana et al., 2008; Zhang et al., 2014) or liquid chromatography (LC) (Herrero et al., 2014a; Herrero et al., 2014b; Quintana et al., 2008), coupled to mass spectrometry (MS) or tandem mass spectrometry (MS/MS), although the GC-MS or GC-MS/MS techniques are the preferred ones (Maceira et al., 2018; Naccarato et al., 2018; Wang et al., 2008).

The aims of this work were: (1) to develop and validate a multi-residue method based on pressurised liquid extraction (PLE) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for a set of 26 pollutants in PM<sub>10</sub> samples collected in the outdoor air; (2) to determine these compounds in several samples from two locations in the Tarragona region (Constantí town and Tarragona harbour) with different types of industrial and urban influences; and (3) to estimate the non-dietary human exposure intake via ambient inhalation for different population groups (infants, children and adults) in the two sites studied for two exposure case scenarios (low and high). To the best of our knowledge, this is the first study involving several types of HPVC in the analysis of airborne particles from outdoor air. Moreover, this study also includes a preliminary estimation of human exposure to these contaminants

in order to estimate the possible effects on health risk via ambient inhalation.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents and standards

The standards used were four benzotriazoles (BTRs): 4-methyl-1-*H*-benzotriazole (4TTR), 1-*H*-benzotriazole (BTR), 5,6-dimethyl-1-*H*-benzotriazole (XTR), 5-methyl-1-*H*-benzotriazole (5TTR); five benzothiazoles (BTHs): 1-*H*-benzothiazole (BTH), 2-hydroxybenzo-thiazole (OHBT), 2-amino-1-*H*-benzo-thiazole (NH<sub>2</sub>BT), 2-chlorobenzothiazole (CIBT), 2-(methylthio)-benzothiazole (MeSBT); four benzene-sulfonamides (BSAs): benzenesulfonamide (BSA), *para*-toluenesulfonamide (*p*-TSA), *ortho*-toluenesulfonamide (*o*-TSA), *N*-methyl-*para*-toluenesulfonamide (Me-*p*-TSA); seven organophosphate esters (OPEs): tributyl-phosphate (TBP), triethylphosphate (TEP), tri-iso-butyl-phosphate (TiBP), triphenylphosphate (TPP), tris(2-ethylhexyl)-phosphate (TEHP), 2-ethylhexylidiphenyl-phosphate (EHDP), tris(2-chloroethyl)-phosphate (TCEP); and six phthalate esters (PAEs): diethylhexyl-adipate (DEHA), diethylhexyl-phthalate (DEHP), di-iso-butyl-phthalate (DiBP), dimethyl-phthalate (DMP), di-n-octylphthalate (DnOP), diethylphthalate (DEP). The internal standards used were d<sub>4</sub>-*p*-toluenesulfonamide (d<sub>4</sub>-*p*-TSA) for BTRs, BTHs and BSAs and d<sub>4</sub>-diethylhexyl-phthalate (d<sub>4</sub>-DEHP) for PAEs and OPEs. All compounds were purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, USA).

Stock solutions of individual standards were prepared by dissolving each compound in ethyl acetate at a concentration of 1000 mg L<sup>-1</sup>. A mixture solution of 100 mg L<sup>-1</sup> was prepared for each group of compounds. The working solution of all compounds of 20 mg L<sup>-1</sup> was freshly prepared by diluting previous solutions with ethyl acetate. Individual stock solutions and mixture solutions were stored at -20 °C, while the working solutions of all compounds (20 mg L<sup>-1</sup>) were stored in the dark at 4 °C until use.

Ethyl acetate (EtOAc) was GC grade with purity higher than 99.9 % (J.T. Baker, Deventer, Netherlands). The nitrogen gas used for PLE and helium gas used for chromatographic analysis were of a purity of 99.999% (Abelló Linde, Barcelona, Spain).

## 2.2. Sampling collection

Tarragona is located in the south of Catalonia (Spain) and has one of the most important petrochemical centres in the south of Europe, as it has several petrochemical factories, an oil refinery, and a large industrial harbour. Two sampling locations with the influence of industrial activities were chosen: one located in Tarragona harbour, which has a great impact due to daily transport by road, train and ships; the other one, located in Constantí, a town surrounded by a petrochemical industrial park, incineration plant, among others.

To determine the target pollutants, PM<sub>10</sub> samples of outdoor atmospheric air were collected on the rooftop of air quality monitoring stations using active

PM<sub>10</sub> high-volume samplers. Compounds present in the particulate matter (d<10 µm) were trapped in the quartz fibre filters (QFFs). The samples from Constantí were taken using an MCV-PM<sub>10</sub> High Volume Air Sampler (MCV S.A., Collbató, Barcelona) on a PM<sub>10</sub> QMA micro-fibre quartz filter (150 mm Ø) supplied by Whatmann (Maidstone, UK) with a flow rate of ca. 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> during 24 h. The total volume was 720 m<sup>3</sup>. The samples from Tarragona harbour were collected using a TE-6070 PM10 High Volume Air Sampler (Tisch Enviromental, Inc., Village of Cleves, Ohio, USA) on a PM<sub>10</sub> QMA micro-fibre quartz filter (media 203 mm × 254 mm) also supplied by Whatmann with a flow rate of ca. 50 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> during 24 h and final total volume of roughly 1200 m<sup>3</sup>.

Sampling was carried out from September 2018 to February 2019, and a total number of 12 samples were taken in each location. The filters were individually wrapped in aluminium foil and kept at -20 °C until extraction and analysis which were made within maximum of a week

## 2.3. Quality assurance/quality control (QA/QC)

To prevent any contamination, all the experimental processes were carried out using only glassware that had previously been washed and solvent-rinsed with isopropyl alcohol (IPA). Furthermore, the QFFs were calcined before being used at 650 °C for 6 h to remove all the organic compounds present in them (Castro-Jiménez and Sempéré, 2018; Maceira et

al., 2018; Ren et al., 2016). Then, they were covered with aluminium foil and stored in the freezer (-20 °C) until they were used.

Several blanks were analysed in order to check the absence of the target compounds during the experiments. Moreover, standard controls were also included during the GC-MS batches for QA/QC. All the experiments were carried out at least in triplicate. The target compounds were quantified using an internal standard calibration method with the most abundant and selective ion (quantifier ion) and taking into account the method recovery values calculated. Meanwhile, the identification was based on retention time and the ratio of quantifier to qualifier ions.

#### 2.4. Extraction procedure

Target compounds were extracted from the filters using an Accelerated Solvent Extraction equipment (ASE 350 from Dionex, Sunnyvale, CA, USA) in 10-ml stainless steel extraction cells. A cellulose filter (Thermo Scientific, Barcelona, Spain) was inserted on the bottom of the cell, followed by 1 g of diatomaceous earth (Thermo Scientific, Barcelona, Spain) and a quartz fibre filter previously cut into little parts with scissors cleaned with acetone. Afterwards, approximately 1 g of diatomaceous earth was used to fill the extraction cell.

The extractions were performed at a pressure of 1500 psi using ethyl acetate as extraction solvent. The oven temperature was set at 70 °C, there was

one static cycle, and the preheating period time as well as static extraction time were 5 minutes each. Flushing volume was 80% of the volume of the extraction cell, the nitrogen purge was 120 s and final extraction volume was approximately 15 mL. The extracts obtained were reduced to about 500 µL under a stream of nitrogen. The internal standards selected were added to obtain a final concentration of 1 mg L<sup>-1</sup> and the extract was made up to 1 mL with ethyl acetate prior to GC-MS analysis. The final extract was filtered using a 0.22 mm PTFE micro filter (Scharlab, Barcelona, Spain) before being injected into the GC-MS system.

#### 2.5. Chromatographic analysis

The chromatographic analyses were carried out on a GCMS-QP2010 Ultra High-Performance Gas Chromatograph rigged with a split/splitless injector and a Mass Spectrometer using EI as ionization source and a simple quadrupole as analyser (Shimadzu Corporation, Izasa S.A., Madrid, Spain). The capillary column was 30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness Zebron ZB-50 from Phenomenex, USA (50% phenyl, 50% dimethylsiloxane). Helium was used as a carrier gas at a flow-rate of 1.2 mL min<sup>-1</sup>. 2 µL of the extracts were automatically injected in the splitless mode at 250 °C. The GC oven temperature program was set at an initial temperature of 80 °C, which was followed by a linear temperature increase of 5 °C min<sup>-1</sup> up to 210 °C. The temperature was then linearly increased by 20 °C min<sup>-1</sup> to 300 °C, and maintained for 5 min. The temperatures of the ion source and GC-MS interface were set at

230 °C and 150 °C, respectively. The MS acquisition mode was in selective ion monitoring (SIM) using 70 eV as an electron impact energy. Table 1 summarises the elution times, the internal standards used for the quantification and the ions selected as quantifier and qualifier ions of each compound, as well as their abundance ratios.

## 2.6. Calculations for estimating human exposure and risk assessment via ambient inhalation

In order to assess human exposure to the target contaminants, an estimated daily intake (EDI) via ambient inhalation was calculated as shown in Eq. (1), as recommended by Asante-Duah et al. (Asante-Duah, 2002):

$$\text{EDI}_{\text{inh}} = \frac{C_i \times IR \times RR \times ABS_i \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

Eq. (1)

where  $\text{EDI}_{\text{inh}}$  is the estimated daily intake for each compound via outdoor inhalation ( $\text{pg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ),  $C_i$  is the concentration of the compound  $i$  in the samples analysed ( $\text{pg m}^{-3}$ ), and IR and BW are the averaged inhalation rate ( $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) and body weight (kg) of the population studied, respectively. RR is the retention rate of the inhaled air (%),  $ABS_i$  is the percentage of the compound  $i$  incorporated into the bloodstream (%). The following parameters refer to the possible duration of human exposure to these contaminants; ET is the exposure time in  $\text{h day}^{-1}$ , EF is the exposure frequency in  $\text{days years}^{-1}$  and ED is the duration of exposure (in years) to the

ambient air. AT is the average time, which is the period (in days) over which exposure is averaged. For the compounds that reported non-carcinogenic effects, the AT is the ED per 365 days year $^{-1}$ ; while for the compounds that have carcinogenic effects, the AT is the lifetime (LT) per 365 days year $^{-1}$  (assuming an LT of 70 years).

The EDIs were reported for each group of compounds using the sum of the EDIs of each compound of the group. Three population groups classified according to age (infants, children and adults) were taken into account in the exposure assessment. Moreover, two exposure scenarios (low-case and high-case) were simulated for each sampling location using the obtained concentrations. In order to simulate the low-case exposure scenario, the geometric mean of the concentrations found was used, while for the high-case exposure scenario, the maximum concentration found was used since only 12 samples from each location were analysed. The USEPA criteria (US Environmental Protection Agency, 2000) were followed for the compounds at a concentration below their method quantification limit (MQL) or method detection limit (MDL), which were considered to be half of the MQL or MDL, respectively.

The non-cancer and carcinogenic risks of the target compounds were estimated according to USEPA recommendations (USEPA, 2018). Non-cancer risks for the contaminants inhaled via ambient PM were appraised using the hazard quotient (HQ), which

**Table 1.** Target compounds in chromatographic elution order, their retention times ( $t_r$ ), quantifier and qualifier ions, method detection and quantification limits (MDL and MQL, respectively) and apparent recoveries of blank and sampled filters for each target compound.

Num.	Compound	$t_r$ (min)	Quantifier ion	Qualifier ion <sup>a</sup> 1	Qualifier ion <sup>a</sup> 2	Qualifier ion <sup>a</sup> 3	Recovery (%)		
							MDL <sup>b</sup> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	MQL <sup>b</sup> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Blank filters <sup>c</sup>
1	TEP <sup>(2)</sup>	7.73	99	155 (55%)	127 (53%)	81 (43%)	3.5	8.8	93 (18)
2	BT <sup>(1)</sup>	11.29	135	108 (46%)	69 (29%)	82 (14%)	3.1	9.3	41 (10)
3	ClBT <sup>(1)</sup>	13.56	169	108 (57%)	69 (36%)	170 (36%)	3.0	9.1	52 (11)
4	TBP <sup>(2)</sup>	15.60	99	155 (10%)	112 (9%)	139 (6%)	1.5	4.5	102 (14)
5	DMP <sup>(2)</sup>	17.26	163	77 (35%)	76 (17%)	92 (14%)	1.7	5.0	96 (13)
6	BTR <sup>(4)</sup>	18.74	119	64 (97%)	91 (81%)	63 (65%)	15	37	111 (6)
7	TBP <sup>(2)</sup>	19.20	99	155 (15%)	57 (12%)	125 (6%)	0.7	3.5	102 (15)
8	DEP <sup>(2)</sup>	19.96	149	177 (18%)	65 (16%)	76 (14%)	1.6	3.9	105 (13)
9	4TTR <sup>(1)</sup>	20.07	104	133 (55%)	77 (40%)	78 (35%)	22	56	122 (6)
10	MeSBT <sup>(4)</sup>	20.77	181	148 (99%)	108 (64%)	69 (37%)	9.1	36.5	79 (7)
11	5TTR <sup>(1)</sup>	21.07	104	133 (51%)	77 (39%)	78 (30%)	67	200	117 (3)
12	BSA <sup>(1)</sup>	21.88	77	93 (36%)	51 (34%)	157 (23%)	7.5	30	102 (5)
13	NH <sub>2</sub> BT <sup>(1)</sup>	22.27	150	96 (35%)	123 (27%)	69 (22%)	8.0	32	98 (3)
14	<i>o</i> -TSA <sup>(1)</sup>	23.33	90	106 (90%)	91 (72%)	65 (56%)	7.4	30	95 (3)
15	OHBt <sup>(1)</sup>	23.86	151	96 (92%)	123 (79%)	69 (26%)	65	195	106 (1)
16	Me- <i>p</i> -TSA <sup>(1)</sup>	23.96	91	65 (34%)	185 (14%)	155 (15%)	7.8	31	96 (3)

**Table 1.** (Continued)

Num.	Compound	t <sub>r</sub> (min)	Quantifier ion	Qualifier ion <sup>a</sup> 1	Qualifier ion <sup>a</sup> 2	Qualifier ion <sup>a</sup> 3	MDL <sup>b</sup> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	MQL <sup>b</sup> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Recovery (%)	
									Blank filters <sup>c</sup>	Sampled filters <sup>d</sup>
17	<i>d</i> <sub>4</sub> - <i>p</i> -TSA	24.23	95	123 (87%)	66 (70%)	67 (68%)				
18	<i>p</i> -TSA <sup>(1)</sup>	24.23	91	65 (42%)	107 (30%)	171 (25%)	36	89	101 (2)	78 (9)
19	XTR <sup>(1)</sup>	24.41	118	147 (70%)	91 (60%)	119 (30%)	19	62	95 (6)	112 (16)
20	DiBP <sup>(2)</sup>	24.66	149	57 (29%)	104 (9%)	150 (9%)	1.5	4.6	103 (13)	90 (7)
21	TCEP <sup>(2)</sup>	24.77	63	249 (42%)	143 (29%)	251 (27%)	1.4	4.3	99 (12)	96 (8)
22	DEHA <sup>(2)</sup>	29.17	129	112 (35%)	70 (43%)	71 (40%)	3.1	7.6	108 (14)	91 (17)
23	TEHP <sup>(2)</sup>	29.49	99	113 (27%)	71 (14%)	112 (8%)	0.7	3.4	101 (17)	102 (6)
24	<i>d</i> <sub>4</sub> -DEHP	30.49	153	57 (43%)	171 (30%)	71 (29%)				
25	DEHP <sup>(2)</sup>	30.49	149	167 (30%)	57 (43%)	71 (35%)	14	68	118 (18)	102 (22)
26	EHDHP <sup>(2)</sup>	30.49	251	250 (20%)	94 (20%)	252 (13%)	0.6	2.9	104 (1)	119 (9)
27	TPP <sup>(2)</sup>	31.09	326	325 (80%)	65 (62%)	94 (30%)	0.7	3.6	94 (12)	96 (7)
28	DnOP <sup>(2)</sup>	31.48	149	279 (6%)	150 (9%)	57 (11%)	6.8	27	95 (7)	102 (15)

<sup>a</sup>Relative abundance in brackets (in %).

<sup>b</sup>MDL and MQL calculated for a sampling volume of 720 m<sup>3</sup> and taking into account the method recoveries.

<sup>c</sup>Recoveries calculated at 500  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Repeatability expressed as %RSD values in brackets (n=3).

<sup>d</sup>Recoveries calculated at 0.69 ng m<sup>-3</sup> for a sampling volume of 720 m<sup>3</sup>. Repeatability expressed as %RSD values in brackets (n=3).

(1) *d*<sub>4</sub>-*p*-TSA is used as IS.

(2) *d*<sub>4</sub>-DEHP is used as IS.

can be calculated with the following equation (Eq. (2)):

$$HQ_i = \frac{EDL_i}{RfD_i} \quad \text{Eq. (2)}$$

where  $EDL_i$  is the calculated estimated daily intake for the compound  $i$  in  $\text{pg kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ day}^{-1}$  and  $RfD_i$  is the reference dose value for each compound ( $\text{pg kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ). This  $RfD_i$  comes from the quotient between the experimental chronic NOAEL (non-adverse effect level) value for the compound  $i$  and a safety factor. When  $HQ_i < 1$  there is no significant risks for the population exposed to the contaminants.

The carcinogenic risks (CR) were assessed following Eq. (3):

$$CR_i = EDL_i \times SFO_i \quad \text{Eq. (3)}$$

where  $EDL_i$  is the calculated estimated daily intake for the compound  $i$  in  $\text{mg kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ day}^{-1}$  and  $SFO_i$  is an oral cancer slope factor (in  $(\text{mg kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ day}^{-1})^{-1}$ ), representing the theoretical upper-boundary cancer potency. In this study, CRs for TBP, TEHP, TCEP, DEHP, and DEHA were estimated since only the SFO were available for these compounds).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Method development

##### 3.1.1. Chromatographic optimization

The chromatographic separation was optimised using a ZB-50 capillary column with a standard solution of

$1 \text{ mg L}^{-1}$ . However, at the optimum conditions the compound pairs DEP/4TTR and DEHP/EHDP coeluted (Table 1) although they could be quantified separately because of their differences in the MS spectra.

The internal standards for the analyte quantification were  $d_4$ -*p*-TSA and  $d_4$ -DEHP. The compounds exhibited good linearity from the instrumental limits of quantification (IQs) to  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , except for BTR, 4TTR, OHBT, TiBP, and TCEP, which were up to  $2.5 \text{ mg L}^{-1}$ . The determination coefficients ( $r^2$ ) of the calibration curves were around 0.995 for most of the compounds. The IQs (signal-to-noise (S/N) ratio higher than 10) were between  $2.5 \mu\text{g L}^{-1}$  (TBP, DEP, TEHP, EHDP, and TPP) and  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  (OHBT and 5TTR). The instrumental detection limits (IDLs) (S/N higher than 3) were between  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ . Instrumental repeatability (inter-day precision) and reproducibility (intra-day precision) at  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $n=3$  for both), expressed as relative standard deviation (%RSD), were quite good with values below 11 %.

#### 3.1.2. PLE optimization

For PLE optimization, the initial conditions were selected according to previously reported studies in which some PAEs, OPEs, BTHs, BTRs and BSAs were separately determined in  $\text{PM}_{10}$  (Aragón et al., 2012; Maceira et al., 2018; Quintana et al., 2007). For example, a previous study by our group (Maceira et al., 2018) used PLE with EtOAc to determine several BTH, BTR and BSA derivates while Quintana et al. (Quintana et al., 2007) also used PLE

with EtOAc for the determination of OPEs. Aragón et al. (Aragón et al., 2012) used a mixture of DCM:EtOAc (1:1, v/v) in the PLE of some PAEs and OPEs. Therefore, EtOAc and a mixture of EtOAc:DCM (1:1, v/v) were firstly tested as extraction solvents. The other conditions were initially set at 70 °C extraction temperature, 5 min of static time, 1 cycle, a flush volume of 80% and 120 s of purge time.

For optimization purposes, previously conditioned filters were cut in two parts, and one part was spiked at the desired concentration level and the other part was also analysed to calculate the recovery values. The PLE extracts obtained from both parts were reduced to about 200 µL under a nitrogen stream, and the internal standards were added at 1 mg L<sup>-1</sup>. The final extract was made up to 1 mL with EtOAc prior to GC-MS analysis.

For all compounds the recoveries were slightly higher when EtOAc was used as extraction solvent, except for TPP which was higher when the mixture EtOAc:DCM was used (Fig. 1S). Therefore, EtOAc was chosen as the optimal PLE extraction solvent.

Different extraction temperatures and times were tested to determine the optimal extraction conditions and thus increase some recovery values (especially for BT, CIBT and MeSBT). The results obtained when the temperature was raised to 80 °C were not significantly different and therefore a temperature of 70 °C was selected as the extraction temperature. When the extraction time was increased to 10 min,

the results obtained did not show significant differences from the results at 5 min. For this reason, 5 min of static extraction time was chosen as optimal. The number of cycles was also increased to two to improve the recovery values of BT and CIBT, but no significant improvement was observed, in line with the results from previous studies (Aragón et al., 2012; Maceira et al., 2018).

Therefore, the optimal conditions for PLE extraction were as follows: EtOAc as extraction solvent, 70 °C as extraction temperature, 5 min of static extraction time and 1 extraction cycle. Under these optimised parameters, the compounds present in QFF blanks (BT, TiBP, DMP, DEP, DiBP, DEHA and DEHP) were present below their LOQ. To summarise the results obtained, Table 1 presents the recovery values for blank QFFs spiked with 25 µL of a mixed solution of all the compounds at 20 mg L<sup>-1</sup> obtained with the optimal PLE conditions, as well as their repeatability expressed as relative standard deviation in brackets (%RSD, n=3). All the recovery values obtained were higher than 80%, except for BT and CIBT, which were about 50%.

### 3.2. Method validation

To validate the optimal PLE/GC-MS method with real QFFs samples, a sampled QFF (150 Ø) was divided into two halves. One of these halves was spiked at a concentration of 0.69 ng m<sup>-3</sup> (for a sampling volume of 720 m<sup>3</sup>) and the other half was used as a blank sample to subtract the signal of the present compounds from the spiked

one. Table 1 shows that the recoveries ranged from 45% (BT) to 122% (4TTR) with method repeatability (intra-day precision), expressed as %RSD ( $n=3$ ,  $0.69 \text{ ng m}^{-3}$ ), between 2% (o-TSA) and 17% (DEHA). Moreover, method reproducibility (inter-day precision) was between 3 and 20% ( $n=3$ ). The comparison of the recoveries obtained in blank QFFs and sampled QFFs (Table 1) shows that most of the values were close to each other.

MDL and MQL were calculated for each compound using their IDL or IQL and applying the sample volume and the recovery values obtained. For a final sample volume of  $720 \text{ m}^3$  (Constantí sampling point), the MDLs and MQLs are shown in Table 1 and for samples taken in Tarragona harbour ( $1200 \text{ m}^3$  of air sampled), the MDLs ranged from 0.4 to  $120 \text{ pg m}^{-3}$  and MQLs were between 1.8 and  $120 \text{ pg m}^{-3}$ . Accuracy was estimated in triplicates by comparing the measured to spiked concentration after adjusting for background concentration in the air QFF samples used. From this determination the accuracy ranged from 83% (DEHA) to 118% (DMAP) which proves the reliability of the method.

### 3.3. HPVC in outdoor $\text{PM}_{10}$ samples

Once the method had been validated, the 12 samples taken at each sampling point were analysed. Table 2 shows the arithmetic mean and the median of the concentrations of the samples collected at each location, as well as the concentration range and the detection rate of each compound.

In general, the results for the two sampling points showed a widespread occurrence of PAEs in all samples (DR > 95%). PAEs had the highest concentrations compared to the other compounds. Among the detected PAEs, DEHA and DEHP were the most abundant compounds with concentrations from  $0.03$  to  $15 \text{ ng m}^{-3}$  (DEHA) and  $1.9$  to  $98 \text{ ng m}^{-3}$  (DEHP) at both locations. This is expected because these two compounds are the most manufactured and/or imported in the European Economic Area (EEA) (10 000 – 10 0000 tonnes per year) (ECHA - REACH). Therefore, it is more probable that they will be released from products in which they are present, such as personal care products (PCPs), polyvinylchloride (PVC) or other types of polymers (Chen et al., 2018). As an example, Fig. 2S shows a chromatogram of a sample from Constantí, which shows the high concentration of DEHP and DEHA. These compounds are followed by DiBP and DnOP with mean concentrations of  $1.5 \text{ ng m}^{-3}$  (Constantí) and  $36 \text{ ng m}^{-3}$  (Tarragona harbour) in the case of DiBP, and between  $0.4 \text{ ng m}^{-3}$  and  $1 \text{ ng m}^{-3}$  for DnOP, respectively. DMP concentrations found in the present study were the lowest among the PAEs detected, which can be explained because DMP is the PAE with the lowest molecular weight (MW 194) and is found mainly in the gas phase (Chen et al., 2018).

Although there are few studies on the occurrence of PAEs in airborne particles, the results obtained in the present study are roughly in line with some of these studies. For example, Aragón et al. (Aragón et al., 2012) also

found higher concentration levels for PAEs than OPEs in the PM<sub>10</sub> samples taken in Tarragona harbour (Spain) in 2012. However, the concentration in the

reported lower concentrations of DEHP (0.08 - 9.72 ng m<sup>-3</sup>) in all PM<sub>2.5</sub> samples analysed in the industrial area of the Moravian-Silesian Region (Czech

**Table 2.** Concentrations of OPEs, BTHs, PAEs, BTRs and BSAs in particulate matter (pg m<sup>-3</sup>) of outdoor air samples collected in both sampling points.

Group	Comp.	Constantí sampling point <sup>a</sup>				Tarragona harbour sampling point <sup>a</sup>			
		AM <sup>b</sup>	Median	Range	DR <sup>c</sup> (%)	AM <sup>b</sup>	Median	Range	DR <sup>c</sup> (%)
OPEs	TEP	28	13	n.d. - 121	62	54	63	14 - 82	100
	TiBP	223	198	22 - 456	100	460	351	130 - 970	100
	TBP	37	39	n.d. - 66	92	33	30	n.d. - 77	92
	TCEP	26	0.7	n.d. - 229	46	63	32	n.d. - 219	75
	TEHP	3.1	0.3	n.d. - 16	31	9.2	0.6	n.d. - 38	50
	EHDP	213	77	n.d. - 745	92	117	87	17 - 390	100
	TPP	109	55	n.d. - 553	69	221	124	40 - 510	100
PAEs	DMP	23	22	n.d. - 54	92	1066	1196	195 - 2175	100
	DEP	290	328	<MQL - 580	100	861	861	407 - 1310	100
	DiBP	1523	1274	295 - 3462	100	36097	32006	11230 - 76378	100
	DEHA	3317	2976	270 - 7514	100	4806	3903	684 - 15141	100
	DEHP	19164	13569	1875 - 42903	100	32273	30379	4708 - 97690	100
BTHs	DnOP	399	157	n.d. - 1509	62	969	857	274 - 3088	100
	BT	176	129	55 - 492	100	69	51	<MQL - 184	100
	CIBT	6	1.5	n.d. - 48	39	2.6	2.7	n.d. - 10	58
	MeSBT	12	4.6	n.d. - 48	38	4.8	2.7	n.d. - <MQL	25
BTRs	NH2BT	4.0	4.0	n.d.	0	6.9	2.4	n.d. - 56	8
	OHBT	253	33	n.d. - 1165	31	383	20	n.d. - 1266	42
	BTR	81	7.3	n.d. - 962	8	527	421	n.d. - 2248	58
BSAs	4TTR	67	11	n.d. - 310	23	97	54	n.d. - 363	50
	5TTR	33	33	n.d.	0	23	20	n.d. - <MQL	8
	XTR	9.3	9.3	n.d.	0	6.7	5.6	n.d. - <MQL	8
	BSA	31	3.8	n.d. - 206	31	43	2.3	n.d. - 306	25
o-TSA	o-TSA	3.7	3.7	n.d.	0	2.2	2.2	n.d.	0
	Me-p-TSA	45	3.9	n.d. - 287	31	71	32	n.d. - 318	50
	p-TSA	75	18	n.d. - 378	31	12	11	n.d. - <MQL	8

<sup>a</sup> n.d. and <MQL were considered for the calculations the half of their MDL or MQL, respectively.

<sup>b</sup> Arithmetic mean.

<sup>c</sup> Detection rate.

present study are higher for several compounds, such as DEHP, DEHA, TiBP and DnOP, among others, and lower for some others, such as DiBP and DEP. Růžičková et al. (Růžičková et al., 2015)

Republic) but higher concentrations for DEP (0.48 - 13.5 ng m<sup>-3</sup>).

The most detected OPEs at both sampling locations were TBP, TiBP, TPP

and EHDP. Of these, TiBP was the most abundant compound with mean concentrations of 223 and 460  $\text{pg m}^{-3}$  in Constantí and Tarragona harbour, respectively. The following most abundant compounds were TPP and EHDP with concentrations between 109 and 221  $\text{pg m}^{-3}$ , whereas TEHP was the least detected and abundant among OPEs. These results are similar to those reported by Castro-Jiménez et al. (Castro-Jiménez and Sempéré, 2018), who also found higher median concentrations of EHDP and TiBP in aerosol samples. As observed for PAEs, the concentrations found in Tarragona harbour were mainly higher than at the Constantí sampling point, except for EHDP, which was slightly higher in Constantí (213  $\text{pg m}^{-3}$  vs. 117  $\text{pg m}^{-3}$ ). Higher concentrations were found in other studies from different cities or countries. For example, Ren et al. (Ren et al., 2016) found median concentrations of 7 OPEs in total suspended particulates (TSP) of 16.6 and 4.4  $\text{ng m}^{-3}$  at two sampling sites from Shanghai. Saini et al. (Saini et al., 2019) detected 9 OPEs in PM of urban air in Toronto with concentration levels of 317 to 4150  $\text{pg m}^{-3}$ . However, Castro-Jiménez et al. (Castro-Jiménez and Sempéré, 2018) collected PM samples near to industrial facilities in Tunisia and found similar concentration levels to the present study for several OPEs, which ranged from  $\approx 100$  to 1060  $\text{pg m}^{-3}$  ( $\Sigma 9\text{OPEs}$ ). They attributed these low levels to a combination of different factors, such as differential regional emission patterns, meteorological conditions, and the rate of atmospheric processing, among others. They highlighted the large irradiance in the

Mediterranean basin that can benefit atmospheric degradation due to photochemical oxidation reactions.

The BTH, BTR, and BSA compounds were the least detected and abundant compounds of all the compounds analysed. The concentrations of BTRs were the highest, or, in some cases, they were equal to BTHs and were much greater than BSAs. The concentrations found at the two sampling sites are quite similar, except for BTRs, which were higher at Tarragona harbour. BT was detected in all the samples analysed (DR=100%), but BTR was the most abundant compound (527  $\text{pg m}^{-3}$ ) followed by OHBT (383  $\text{pg m}^{-3}$ ) and BT (176  $\text{pg m}^{-3}$ ). These results are in line with those obtained in a previous study by our group (Maceira et al., 2018) although the concentrations of all the compounds were slightly higher than in the present study, which can be explained by the variability between the seasons of the sampling periods (Ma et al., 2014).

### 3.4. Human exposure via outdoor inhalation

Despite the small number of samples taken in each location, a first estimation of the human exposure to these chemicals via outdoor inhalation was performed in order to obtain preliminary information about the human exposure to these contaminants via outdoor inhalation.

To calculate the EDIs, table S1 shows the values used in Eq. (1), which are recommended by Asante-Duah (Asante-Duah, 2002) for PM outdoor inhalation.

The percentage of contaminants absorbed into the bloodstream ( $ABS_i$ ) was assumed to be 100% for all the compounds and for all ages and scenarios. Table 3 shows the calculated EDIs for the sum of each target compound group in the two locations studied (Constantí and TGN harbour) and for the two exposure scenarios.

The PM inhalation exposure doses of these contaminants are generally higher at the TGN harbour location, except for  $\Sigma_4$ BSAs that was higher in Constantí for both exposure scenarios. Most of the EDIs were higher for infants and children than those obtained for adults, due to their lower body weight (Weiss et al., 2018; Zhang et al., 2014). As expected, the highest EDIs were obtained for PAEs, since this contaminant group was the most detected and abundant at both sampling sites studied.

The values obtained in this study are much lower than those obtained in

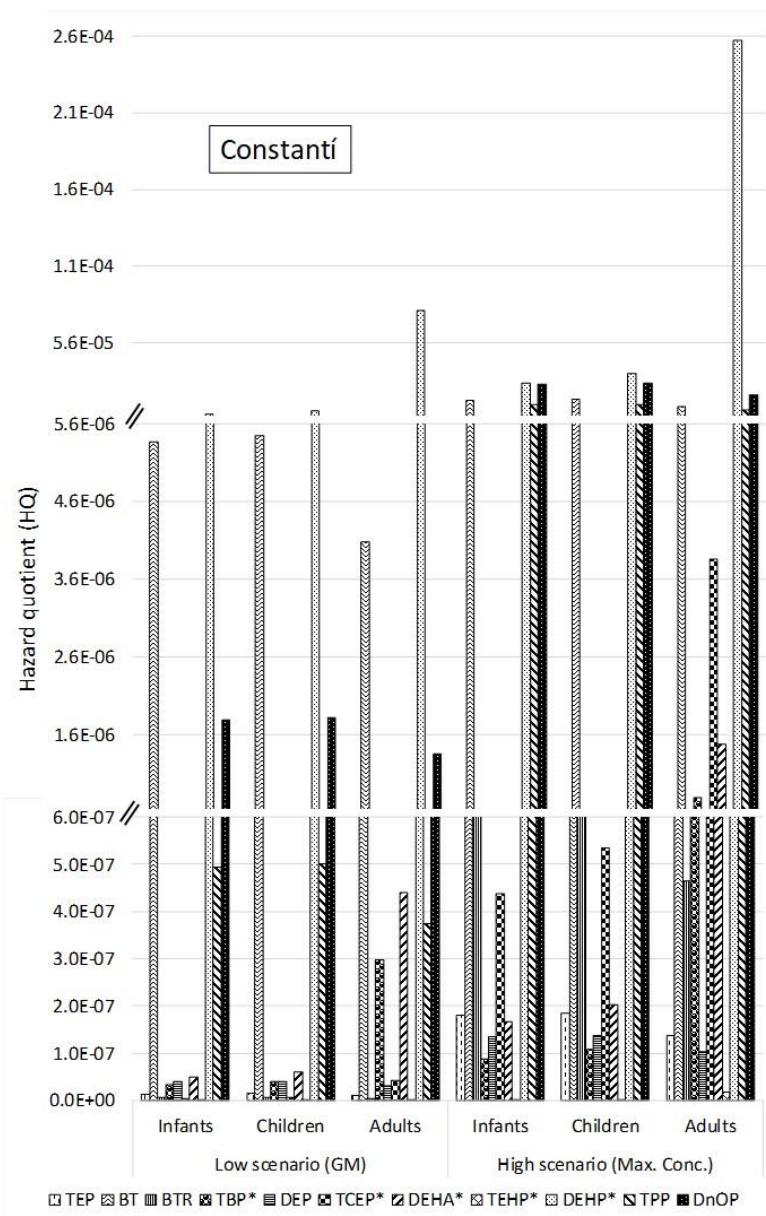
other studies. For example, Chen et al. (Chen et al., 2018) calculated the EDIs via inhalation of  $PM_{2.5}$  from indoor and outdoor environments in Beijing (China) for a group of six PAEs and obtained values from 0.8 (students) to 5  $\mu\text{g kg}_{\text{bw}}^{-1}$  day $^{-1}$  (infants). The EDIs obtained for BTHs, BTRs and BSAs are quite similar to the results reported in a previous study performed by our group (Maceira et al., 2018), which obtained similar EDI values for outdoor  $PM_{10}$  inhalation in the Tarragona region.

### 3.5. Assessment of risk via outdoor inhalation

To evaluate the non-carcinogenic risk, the RfD<sub>i</sub> values listed in Table S2 in the Supplementary information were used to calculate the HQ as they were the only ones available. Therefore, only HQ for TEP, BT, BTR, TBP, DEP, TCEP, DEHA, TEHP, TPP, DnOP and DEHP were assessed for three population groups in two different exposure scenarios for the

**Table 3.** Estimated daily intakes (in  $\mu\text{g kg}_{\text{bw}}^{-1}$  day $^{-1}$ ) for each group of target compounds via outdoor air inhalation in both sampling sites for three population subgroups in two different exposure scenarios.

Location	Compounds	EDI ( $\mu\text{g kg}_{\text{bw}}^{-1}$ day $^{-1}$ )					
		Low-case exposure scenario (GM)			High-case exposure scenario (95 <sup>th</sup> percentile)		
		Infants	Kids	Adults	Infants	Kids	Adults
Constantí	$\Sigma_7$ OPEs	48,9	49,7	40,2	311,9	317,2	260,1
	$\Sigma_5$ BTHs	45,9	46,6	34,9	248,5	252,3	188,6
	$\Sigma_6$ PAEs	500,5	549,4	2016,8	1572,6	1728,6	6430,6
	$\Sigma_4$ BTRs	14,3	14,5	10,9	132,3	134,3	100,4
	$\Sigma_4$ BSAs	10,9	11,1	8,3	117,6	119,4	89,2
TGN harbour	$\Sigma_7$ OPEs	125,5	127,5	98,9	339,1	345,1	291,1
	$\Sigma_5$ BTHs	26,6	27,0	20,2	269,9	273,9	204,8
	$\Sigma_6$ PAEs	6659,9	6839,7	8173,7	16187,8	16647,3	20759,5
	$\Sigma_4$ BTRs	28,0	28,5	21,3	356,4	361,8	270,4
	$\Sigma_4$ BSAs	6,9	7,0	5,2	87,7	89,0	66,6



**Figure 1.** Calculated HQ via ambient inhalation in Constantí sampling point for three population subgroups in two different exposure scenarios.

two sampling locations. The results obtained are shown for Constantí are shown in Fig. 1 whereas those for Tarragona harbour in Fig. 3S. All the HQ

values were below 1, with values between  $1.2 \cdot 10^{-10}$  and  $5.8 \cdot 10^{-4}$ , which is 4 to 10 orders of magnitude lower than the theoretical risk threshold.

Therefore, there is no significant risk for the population exposed to the contaminants via outdoor inhalation. However, the presence of DEHP in outdoor air should be of major concern because this compound always showed the highest value compared to the other target compounds.

Compared to our results, Deng et al. (Deng et al., 2018) obtained higher HQ values (ranging from  $1.6 \cdot 10^{-6}$  to  $1.8 \cdot 10^{-3}$ ) for OPEs via PM inhalation in indoor compartments, as expected for indoor environments. Škrbić et al. (Škrbić et al., 2016) studied the exposure and the health risk of different PAEs via ingestion and dermal absorption and concluded that these pathways could be regarded as negligible exposure pathways due to the low HQ calculated. Although the HQ values obtained in the present study are low, there are several pathways that contribute to human exposure. Therefore, it is important to assess all the possible exposure pathways involved in a human pattern to fully determine the health risk of the contaminants.

The carcinogenic risks from TBP, TCEP, DEHA, TEHP and DEHP were assessed in addition to the non-carcinogenic risk. Table S3 shows the results obtained at the two sampling points. According to the USEPA criteria, a CR<sub>i</sub> of  $10^{-6}$  is considered acceptable or inconsequential; however, a CR<sub>i</sub> of  $10^{-4}$  or greater is considered serious (Ma et al., 2014). The obtained results indicated a very low risk ( $<10^{-7}$ ) even in the worst-case exposure scenario for both locations. Therefore, the risk originating from the exposure to these

contaminants through the inhalation of outdoor air is currently low in the Tarragona region.

There are few studies on CRs through inhalation exposure compared to those on exposure in humans via dietary intake and dust ingestion, which are more abundant (Li et al., 2015; Ding et al., 2015). One example is the study of Ma et al. (Ma et al., 2014), who appraised the risk of PAEs through the inhalation of atmospheric PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in a suburban area of Shanghai. They obtained estimated CRs of DEHP for all population groups between  $1.04 \cdot 10^{-6}$  and  $8.23 \cdot 10^{-9}$ , which are quite similar to the results obtained in the present study for both sampling points.

#### 4. Conclusions

The developed multi-residue method based on PLE/GC-MS makes it possible to determine 26 different HPVC present in the outdoor airborne particles (especially PM<sub>10</sub>) trapped onto QFFs and reaching MDLs and MQLs which are at low pg m<sup>-3</sup>.

The samples collected at two sites influenced by different industrial activities in the Tarragona region (Catalonia, Spain) showed the ubiquitous presence of PAEs (DR>95%), which were also the most abundant compounds (3.4-194.9 ng m<sup>-3</sup>). DiBP, DEHA, and DEHP were the most abundant compounds. Among the OPEs found (85-1387 pg m<sup>-3</sup>) at the two sampling sites (DR>70%), TiBP, EHDP, TPP and TBP were the most detected. The BTH, BTR, and BSA derivatives were

the least detected compounds and also the least abundant.

The EDIs calculated for different population groups classified by age were relatively low. In the worst case exposure scenario, an EDI of 11.5 ng kg<sub>bw</sub><sup>-1</sup> day<sup>-1</sup> (DEHP) was calculated for adults, which is lower than the intake calculated for house dust via dermal absorption and dust ingestion. In terms of the human health risk, the calculated non-carcinogenic risks (HQ) were from 4 to 10 orders of magnitude lower than the theoretical risk threshold (HQ=1), and DEHP was the compound with the highest risk ( $5.8 \cdot 10^{-4}$ ). The results obtained for the carcinogenic risks (CR) suggest that there is no significant risk for the exposed population.

Although the results derived from this study indicate that human exposure to these contaminants through ambient inhalation is not an immediate health risk to the population of the Tarragona region, it would be necessary to make an exhaustive study involving all the possible exposure pathways.

### Acknowledgements

The authors would like to thank the financial support for the research leading to these results from the Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MINECO), the Agencia Estatal de Investigación (AEI) and the European Regional Development Fund (ERDF) (CTQ2017-84373-R). We would also like to thank the collaboration of the Port de Tarragona, especially its staff, for collecting the samples, as well as the "Xarxa de Vigilància i Previsió de

la Contaminació Atmosfèrica" (XVPCA) of the Catalan Government for allowing us to use the sampling location.

### CRediT authorship contribution statement

**Alba Maceira:** Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Resources, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing. **Irma Pecikoza:** Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation. **Rosa Maria Marcé:** Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Resources, Writing - Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Francesc Borrull:** Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Resources, Writing - Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### REFERENCES

- Abdallah, M.A.E., Covaci, A., 2014. Organophosphate flame retardants in indoor dust from Egypt: Implications for human exposure. Environ. Sci. Technol. 48, 4782 – 4789. <https://doi.org/10.1021/es501078s>
- Aragón, M., Marcé, R.M., Borrull, F., 2012. Determination of phthalates and organophosphate esters in

- particulated material from harbour air samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 101, 473–478. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.09.062>
- Araki, A., Saito, I., Kanazawa, A., Morimoto, K., Nakayama, K., Shibata, E., Tanaka, M., Takigawa, T., Yoshimura, T., Chikara, H., Saijo, Y., Kishi, R., 2014. Phosphorus flame retardants in indoor dust and their relation to asthma and allergies of inhabitants. *Indoor Air* 24, 3–15. <https://doi.org/10.1111/ina.12054>
- Asante-Duah, K., 2002. Chapter 6: Exposure assessment: Analysis of human intake of chemicals, in: Trevors, B.J.A. and J.T. (Ed.), *Public Health Risk Assessment for Human Exposure to Chemicals*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp. 105–135.
- Asimakopoulos, A.G., Wang, L., Thomaidis, N.S., Kannan, K., 2013. Benzotriazoles and benzothiazoles in human urine from several countries: A perspective on occurrence, biotransformation, and human exposure. *Environ. Int.* 59, 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.007>
- Avagyan, R., Luongo, G., Thorsén, G., Östman, C., 2015. Benzothiazole, benzotriazole, and their derivates in clothing textiles—a potential source of environmental pollutants and human exposure. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 5842–5849. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3691-0>
- Björklund, J., Isetun, S., Nilsson, U., 2004. Selective determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air by gas chromatography, positive-ion chemical ionization and collision-induced dissociation mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18, 3079–3083. <https://doi.org/10.1002/rcm.1721>
- Castro-Jiménez, J., Sempéré, R., 2018. Atmospheric particle-bound organophosphate ester flame retardants and plasticizers in a North African Mediterranean coastal city (Bizerte, Tunisia). *Sci. Total Environ.* 642, 383–393. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.010>
- Chen, Y., Lv, D., Li, X., Zhu, T., 2018. PM 2.5 -bound phthalates in indoor and outdoor air in Beijing: Seasonal distributions and human exposure via inhalation. *Environ. Pollut.* 241, 369–377. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.081>
- Deng, W.J., Li, N., Wu, R., Richard, W.K.S., Wang, Z., Ho, W., 2018. Phosphorus flame retardants and Bisphenol A in indoor dust and PM 2.5 in kindergartens and primary schools in Hong Kong. *Environ. Pollut.* 235, 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.093>
- Ding, J., Shen, X., Liu, W., Covaci, A., Yang, F., 2015. Occurrence and risk assessment of organophosphate esters in drinking water from Eastern China. *Sci. Total Environ.* 538, 959–965. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.101>

- ECHA - REACH, n.d. Registered Substances [WWW Document]. URL <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances> (accessed 6.5.18).
- Herrero, P., Borrull, F., Pocurull, E., Marcé, R.M., 2014a. An overview of analytical methods and occurrence of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in the environment. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 62, 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.017>
- Herrero, P., Borrull, F., Pocurull, E., Marcé, R.M., 2014b. A quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method followed by liquid chromatography-(Orbitrap) high resolution mass spectrometry to determine benzotriazole, benzothiazole and benzenesulfonamide derivates in sewage sludge. *J. Chromatogr. A* 1339, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.081>
- Hou, R., Xu, Y., Wang, Z., 2016. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research. *Chemosphere* 153, 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.003>
- Ji, Y., Wang, F., Zhang, L., Shan, C., Bai, Z., Sun, Z., Liu, L., Shen, B., 2014. A comprehensive assessment of human exposure to phthalates from environmental media and food in Tianjin, China. *J. Hazard. Mater.* 279, 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.055>
- Khan, M.U., Li, J., Zhang, G., Malik, R.N., 2016. New insight into the levels, distribution and health risk diagnosis of indoor and outdoor dust-bound FRs in colder, rural and industrial zones of Pakistan. *Environ. Pollut.* 216, 662–674. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.030>
- Li, H.L., Song, W.W., Zhang, Z.F., Ma, W.L., Gao, C.J., Li, J., Huo, C.Y., Mohammed, M.O.A., Liu, L.Y., Kannan, K., Li, Y.F., 2016. Phthalates in dormitory and house dust of northern Chinese cities: Occurrence, human exposure, and risk assessment. *Sci. Total Environ.* 565, 496–502. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.187>
- Ma, J., Chen, L. lu, Guo, Y., Wu, Q., Yang, M., Wu, M. hong, Kannan, K., 2014. Phthalate diesters in Airborne PM2.5 and PM10 in a suburban area of Shanghai: Seasonal distribution and risk assessment. *Sci. Total Environ.* 497–498, 467–474. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.012>
- Maceira, A., Borrull, F., Marcé, R.M., 2019. Occurrence of plastic additives in outdoor air particulate matters from two industrial parks of Tarragona, Spain: Human inhalation intake risk assessment. *J. Hazard. Mater.* 373, 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.014>
- Maceira, A., Marcé, R.M., Borrull, F., 2018. Occurrence of benzothiazole, benzotriazole and benzenesulfonamide derivates in outdoor air particulate matter samples and human exposure assessment. *Chemosphere* 193, 557–566.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.073>

Naccarato, A., Tassone, A., Moretti, S., Elliani, R., Sprovieri, F., Pirrone, N., Tagarelli, A., 2018. A green approach for organophosphate ester determination in airborne particulate matter: Microwave-assisted extraction using hydro-alcoholic mixture coupled with solid-phase microextraction gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta* 189, 657–665. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.077>

Net, S., Sempéré, R., Delmont, A., Paluselli, A., Ouddane, B., 2015. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. *Environ. Sci. Technol.* 49, 4019–4035. <https://doi.org/10.1021/es505233b>

OECD, 2009. The 2007 OECD List of High Production Volume Chemicals [WWW Document]. URL <http://www.oecd.org/redirect/data/oecd/32/9/43947965.pdf> (accessed 9.18.18).

Quintana, J.B., Rodil, R., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., 2007. Optimisation of a selective method for the determination of organophosphorous triesters in outdoor particulate samples by pressurised liquid extraction and large-volume injection gas chromatography-positive chemical ionisation-tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 1283–1293.

<https://doi.org/10.1007/s00216-007-1338-4>

Quintana, J.B., Rodil, R., Reemtsma, T., García-López, M., Rodríguez, I., 2008. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air II. Analytical methodology. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 27, 904–915. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.08.004>

Ren, G., Chen, Z., Feng, J., Ji, W., Zhang, J., Zheng, K., Yu, Z., Zeng, X., 2016. Organophosphate esters in total suspended particulates of an urban city in East China. *Chemosphere* 164, 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.090>

Růžičková, J., Raclavská, H., Raclavský, K., Juchelková, D., 2015. Phthalates in PM 2.5 airborne particles in the Moravian-Silesian Region, Czech Republic. *Perspect. Sci.* 7, 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.pisc.2015.11.029>

Saini, A., Clarke, J., Jariyasopit, N., Rauert, C., Schuster, J.K., Halappanavar, S., Evans, G.J., Su, Y., Harner, T., 2019. Flame retardants in urban air: A case study in Toronto targeting distinct source sectors. *Environ. Pollut.* 247, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.027>

Shi, Z.Q., Liu, Y.S., Xiong, Q., Cai, W.W., Ying, G.G., 2019. Occurrence, toxicity and transformation of six typical benzotriazoles in the environment: A review. *Sci. Total Environ.* 661, 407–421. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.138>

- Škrbić, B.D., Ji, Y., Đurišić-Mladenović, N., Zhao, J., 2016. Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure. *J. Hazard. Mater.* 312, 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.045>
- Speltini, A., Sturini, M., Maraschi, F., Porta, A., Profumo, A., 2016. Fast low-pressure microwave-assisted extraction of benzotriazole, benzothiazole and benzene-sulfonamide compounds from soil samples. *Talanta* 147, 322–327. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.074>
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2012. Assessing and managing chemicals under TSCA, Phthalates - Action Plan [WWW Document]. URL <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/phthalates> (accessed 9.26.18).
- US Environmental Protection Agency, 2000. Assigning values to non-detected / non-quantified pesticide residues in human health food exposure assessments 1–25.
- USEPA, 2018. Risk-Based concentration table: technical background information. Washington, USA 1–12.
- Voss, C., Zerban, H., Bannasch, P., Berger, M.R., 2005. Lifelong exposure to di-(2-ethylhexyl)-phthalate induces tumors in liver and testes of Sprague-Dawley rats. *Toxicology* 206, 359–371. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2004.07.016>
- Wan, Y., Xue, J., Kannan, K., 2016. Benzothiazoles in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure. *J. Hazard. Mater.* 311, 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.057>
- Wang, P., Wang, S.L., Fan, C.Q., 2008. Atmospheric distribution of particulate and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China. *Chemosphere* 72, 1567–1572. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.032>
- Wang, X., Song, M., Guo, M., Chi, C., Mo, F., Shen, X., 2015. Pollution levels and characteristics of phthalate esters in indoor air in hospitals. *J. Environ. Sci. (China)* 37, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.02.016>
- Wei, G.L., Li, D.Q., Zhuo, M.N., Liao, Y.S., Xie, Z.Y., Guo, T.L., Li, J.J., Zhang, S.Y., Liang, Z.Q., 2015. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure. *Environ. Pollut.* 196, 29–46. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.09.012>
- Weiss, J.M., Gustafsson, Å., Gerde, P., Bergman, Å., Lindh, C.H., Krais, A.M., 2018. Daily intake of phthalates, MEHP, and DINCH by ingestion and inhalation. *Chemosphere* 208, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.094>
- Zhang, L., Wang, F., Ji, Y., Jiao, J., Zou, D., Liu, L., Shan, C., Bai, Z., Sun, Z., 2014. Phthalate esters (PAEs) in indoor

PM10/PM2.5 and human exposure  
to PAEs via inhalation of indoor air in  
Tianjin, China. *Atmos. Environ.* 85,  
139–146. [https://doi.org/10.1016/  
j.atmosenv.2013.11.068](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.068)

**SUPPLEMENTARY MATERIAL****Table S1.** Assumed values used in Eq. (1). All values were from [1].

Parameter	Infants (1-6 years)	Kids (6-12 years)	Adults
Average body weight (BW, kg)	16	29	70
Average lifetime exposure period (ED, years)	5	6	58
Inhalation rate (IR, $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ )	0.25	0.46	0.83
Retention rate of inhaled air (RR, %)	100	100	100
Frequency of $\text{PM}_{10}$ inhalation (EF, days year <sup>-1</sup> )	365	365	365
Duration of $\text{PM}_{10}$ inhalation (outside) (ET, h day <sup>-1</sup> )	12	12	12
Period over which exposure is averaged for carcinogenic compounds (AT, days)	25550	25550	25550
Period over which exposure is averaged for non-carcinogenic compounds (AT, days)	1825	2190	21170

- [1] K. Asante-Duah, Chapter 6: Exposure assessment: Analysis of human intake of chemicals, in: B.J.A. and J.T. Trevors (Ed.), Public Heal. Risk Assess. Hum. Expo. to Chem., Kluwer Academic Publishers , The Netherlands, 2002: pp. 105–135.

**Table S2.** Values used for the health risk characterization (Eq. (2) and (3)).

Group of compounds	Compound	CAS	RfD ( $\text{pg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ )	SLO ( $\text{mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ) <sup>-1</sup>
OPEs	TBP <sup>a</sup>	126-73-8	10000000	0.009
	TEP <sup>b</sup>	78-40-0	125000000	n.a.
	TiBP	126-71-6	n.a.	n.a.
	TPP <sup>c</sup>	115-86-6	7000000	n.a.
	TEHP <sup>a</sup>	78-42-2	100000000	0.0032
	EHDHP	1241-94-7	n.a.	n.a.
	TCEP <sup>a</sup>	115-96-8	7000000	0.02
PAEs	DEHP <sup>a</sup>	117-81-7	20000000	0.014
	DEHA <sup>a</sup>	103-23-1	600000000	0.0012
	DiBP	84-69-5	n.a.	n.a.
	DMP	131-11-3	n.a.	n.a.
	DnOP <sup>a</sup>	117-84-0	10000000	n.a.
	DEP <sup>a</sup>	84-66-2	800000000	n.a.
BTHs	BT <sup>d</sup>	95-16-9	5100000	n.a.
	CIBT	615-20-3	n.a.	n.a.
	OHBT	934-34-9	n.a.	n.a.
	NH <sub>2</sub> BT	136-95-8	n.a.	n.a.
	MeSBT	615-22-5	n.a.	n.a.
BTRs	BTR <sup>e</sup>	95-14-7	295000000	n.a.
	4TTR	29878-31-7	n.a.	n.a.
	5TTR	136-85-6	n.a.	n.a.
	XTR	4184-79-6	n.a.	n.a.
BSAs	BSA	98-10-2	n.a.	n.a.
	<i>o</i> -TSA	88-19-7	n.a.	n.a.
	<i>p</i> -TSA	70-55-3	n.a.	n.a.
	Me- <i>p</i> -TSA	640-61-9	n.a.	n.a.

<sup>a</sup> Values from [2].

<sup>b</sup> Values from [3].

<sup>c</sup> Values from [4].

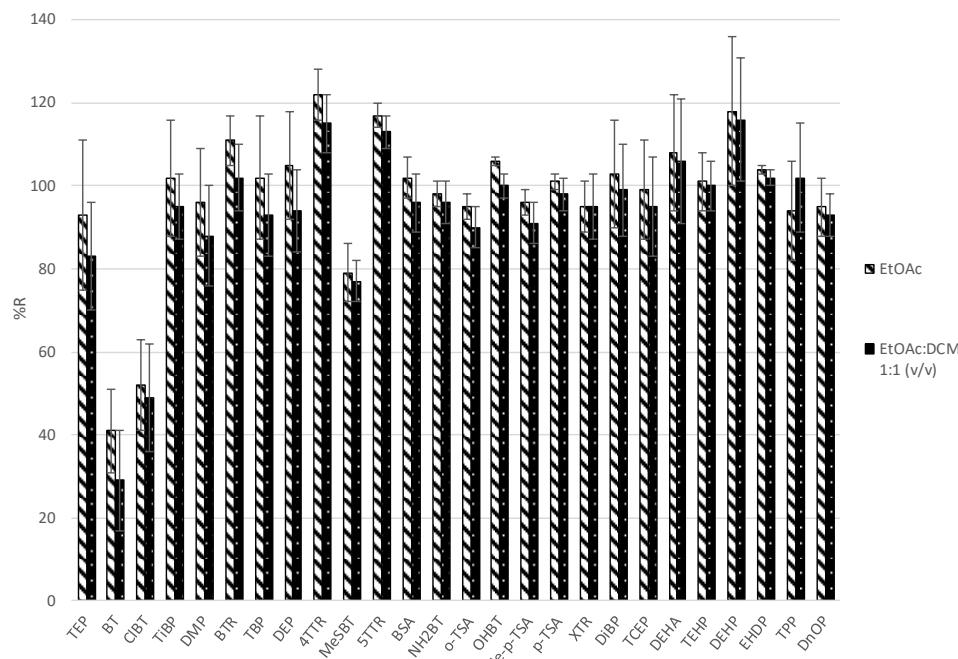
<sup>d</sup> Values from [5].

<sup>e</sup> Values from [6].

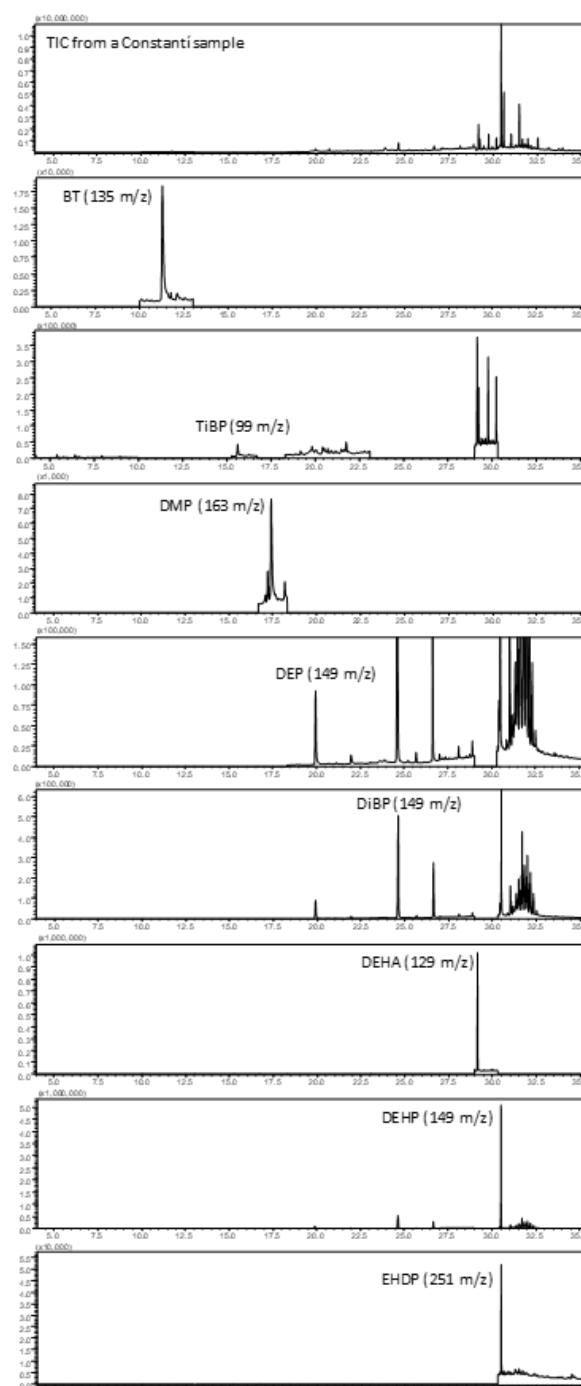
- [2] USEPA, Risk-Based concentration table: technical background information, Washington, USA. (2018) 1–12.
- [3] J. Ding, X. Shen, W. Liu, A. Covaci, F. Yang, Occurrence and risk assessment of organophosphate esters in drinking water from Eastern China, Sci. Total Environ. 538 (2015) 959–965. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.08.101.
- [4] J. Li, N. Yu, B. Zhang, L. Jin, M. Li, M. Hu, X. Zhang, S. Wei, H. Yu, Occurrence of organophosphate flame retardants in drinking water from China, Water Res. 54 (2014) 53–61. doi:10.1016/j.watres.2014.01.031.
- [5] A. Maceira, R.M. Marcé, F. Borrull, Occurrence of benzothiazole, benzotriazole and benzenesulfonamide derivates in outdoor air particulate matter samples and human exposure assessment, Chemosphere. 193 (2018) 557–566. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.11.073.
- [6] L. Yao, J.L. Zhao, Y.S. Liu, Q.Q. Zhang, Y.X. Jiang, S. Liu, W.R. Liu, Y.Y. Yang, G.G. Ying, Personal care products in wild fish in two main Chinese rivers: Bioaccumulation potential and human health risks, Sci. Total Environ. 621 (2018) 1093–1102. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.10.117.

**Table S3.** Carcinogenic risks (CR) via outdoor inhalation.

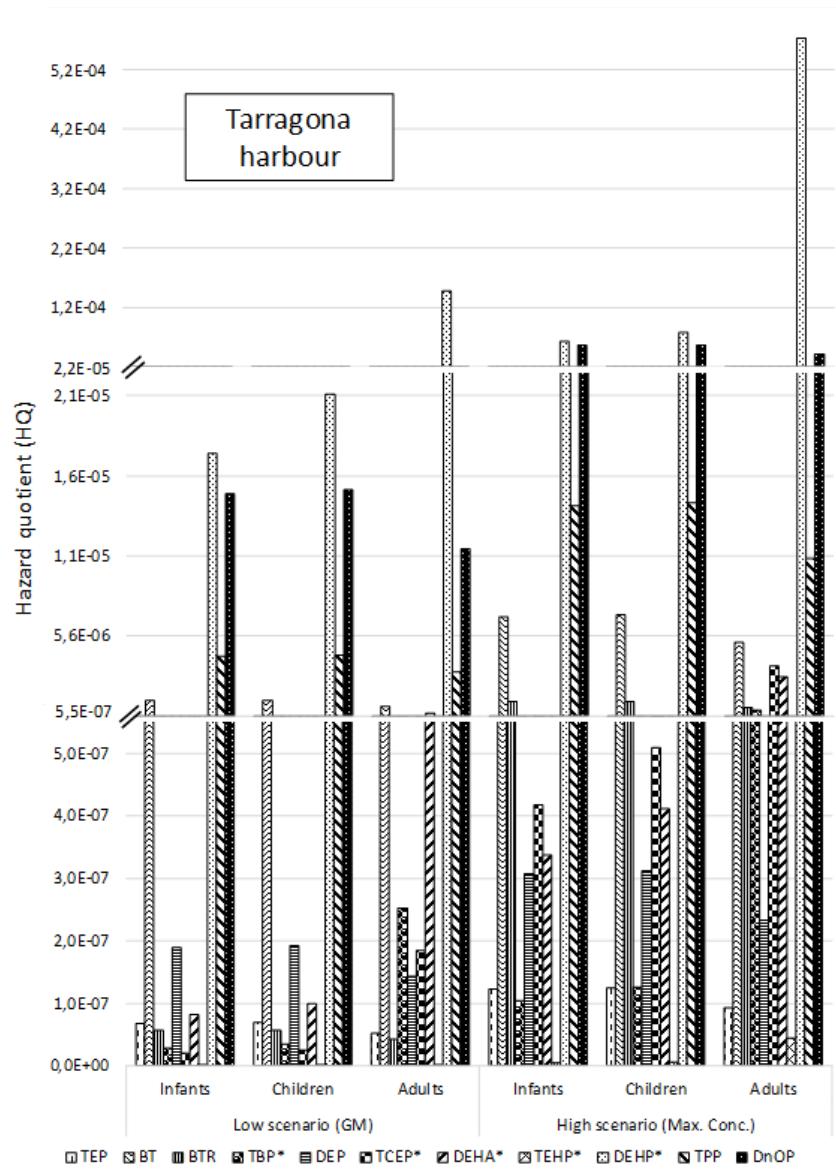
Location	Compounds	CR					
		Low-case exposure scenario (GM)			High-case exposure scenario (95 <sup>th</sup> percentile)		
		Infants	Kids	Adults	Infants	Kids	Adults
Constantí	TBP	3,0E-12	3,7E-12	2,7E-11	7,2E-12	8,7E-12	6,3E-11
	TCEP	6,8E-13	8,2E-13	6,0E-12	3,9E-11	4,7E-11	3,4E-10
	DEHA	3,6E-11	4,4E-11	3,2E-10	1,2E-10	1,5E-10	1,1E-09
	TEHP	3,7E-14	4,5E-14	3,3E-13	5,8E-13	7,1E-13	5,1E-12
	DEHP	2,4E-09	3,0E-09	2,1E-08	7,7E-09	9,4E-09	6,8E-08
TGN harbour	TBP	2,6E-12	3,2E-12	2,3E-11	7,2E-12	8,8E-12	6,3E-11
	TCEP	2,9E-12	3,6E-12	2,6E-11	5,8E-11	7,1E-11	5,1E-10
	DEHA	5,9E-11	7,1E-11	5,2E-10	1,7E-10	2,1E-10	1,5E-09
	TEHP	6,3E-14	7,7E-14	5,5E-13	1,6E-12	1,9E-12	1,4E-11
	DEHP	4,7E-09	5,8E-09	4,2E-08	1,3E-08	1,6E-08	1,1E-07



**Fig. 1S.** Recoveries obtained in the PLE solvent optimization ( $n=3$ ,  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ , Mean  $\pm$  %RSD).



**Figure 2S.** GC-MS total ion chromatogram (TIC) and the corresponding extracted quantifier ions from one sample from Constantí.



**Figure 3S.** Calculated HQ via ambient inhalation in Tarragona harbour sampling point for three population subgroups in two different exposure scenarios.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

### **3.2.4. Discussió dels resultats**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

En aquest apartat s'han presentat tres mètodes analítics per a la determinació de diferents derivats de la benzotiazola, benzotriazola i benzosulfonamida, diferents additius de plàstic (estabilitzadors UV, antioxidants aromàtics i fenòlics i alguns dels seus productes de degradació), l'adipat i els èsters de l'àcid ftàlic (ftalats) i els èsters de l'àcid fosfòric (organofosfats). Aquests compostos s'han determinat en dues zones properes als complexos industrials Nord i Sud del Camp de Tarragona, concretament a la població de Constantí i al Port de Tarragona, respectivament. En el cas de Constantí, el mostrejador estava situat a la caseta de la XPCA, la qual està situada al perímetre de la població i enfocada cap al Complex Industrial Nord. Pel que fa al mostrejador del Port de Tarragona, aquest estava situat a la cabina HADA (*Herramienta Automática de Diagnóstico Ambiental*), al costat dels molles de Castella i de Pescadors, la qual és una zona fronterera entre la zona urbana i la industrial. A més a més, amb els resultats obtinguts s'ha estimat l'exposició de la població propera a aquests complexos industrials, així com els possibles riscs per a la seva salut.

Tal com s'ha comentat a la introducció d'aquesta Tesi Doctoral, els compostos semivolàtils adherits al material particulat de l'aire s'extreuen, generalment, emprant un o una barreja de dissolvents orgànics els quals permeten una extracció eficient dels compostos objectiu, sense provocar problemes addicionals de contaminació i/o interferències. Com ja s'ha dit, les tècniques més utilitzades per extraure els contaminants d'aquest tipus de mostra són l'extracció mitjançant Soxhlet, el PLE o l'USAE. Tot i això, altres estudis demostren l'aplicabilitat d'altres tècniques com el MAE, el SFE o una simple SLE per extreure també, aquests tipus de contaminants atmosfèrics. Per aquests treballs, s'ha escollit el PLE com a tècnica d'extracció, ja que es disposava de l'equipament al laboratori i, com ja s'ha comentat anteriorment, és una tècnica eficient, ràpida i senzilla ja que el procés d'extracció està automatitzat i a més a més, generalment, utilitza menors volums de dissolvents orgànics en comparació amb les tècniques comentades abans.

Tanmateix, s'ha demostrat que el PLE és una tècnica d'extracció adequada pels grups de compostos estudiats procedents de la fracció particulada ( $PM_{10}$ ) de l'aire, sense la necessitat d'una etapa de clean-up prèvia a l'anàlisi cromatogràfica. En tots els estudis realitzats, s'han optimitzat les diferents variables que afecten el procés d'extracció, ja sigui experimentalment o bé mitjançant un disseny d'experiments, per tal d'aconseguir els valors màxims de recuperació per a tots els compostos. S'ha observat que emprant l'acetat d'etil com a dissolvent d'extracció s'han arribat a valors de recuperació >80% per la gran majoria dels compostos determinats. Cal destacar que en tots els estudis desenvolupats, es va avaluar la presència dels compostos objectiu en els blancs dels filtres utilitzats pel mostreig (QFFs). Els resultats obtinguts van confirmar la presència d'alguns

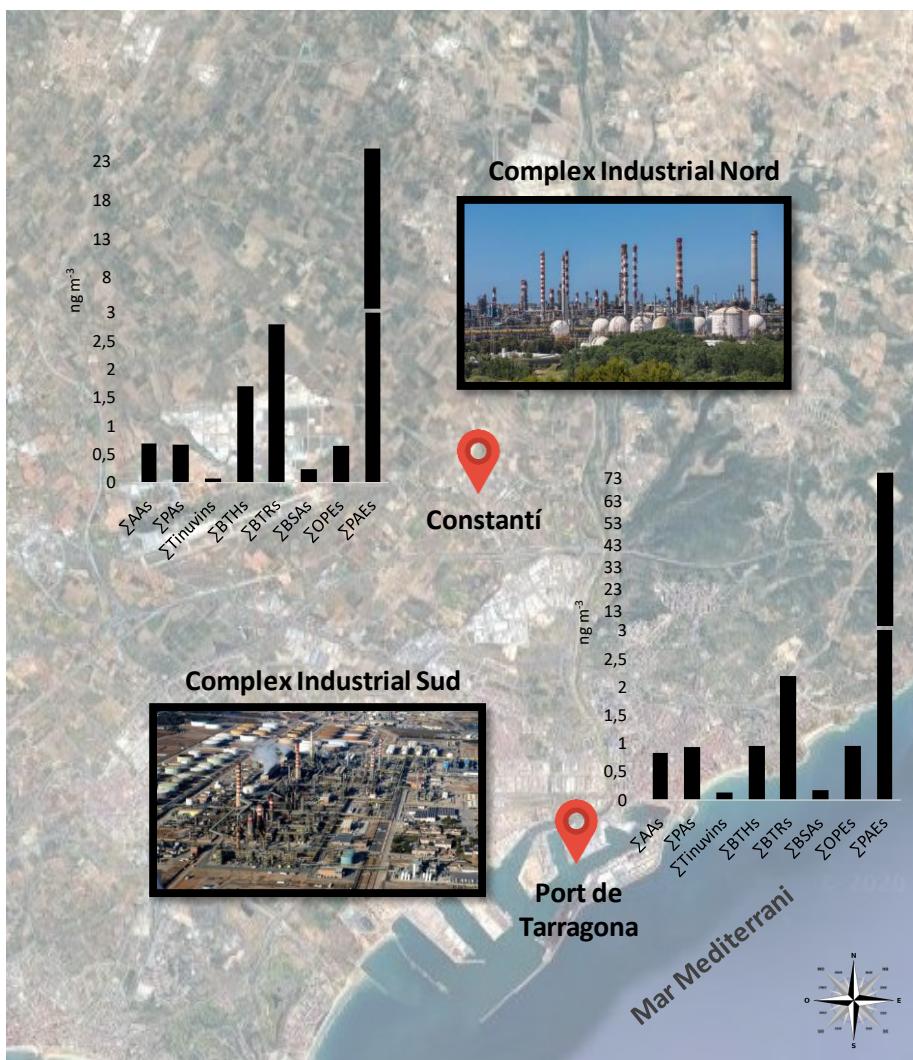
dels compostos, per tant, els filtres van ser condicionats prèviament al mostreig a uns 600 °C, fet que va disminuir els nivells en els blancs fins a sota del seu límit de quantificació o fins i tot, del de detecció.

En els tres estudis, s'ha utilitzat la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses (GC-MS) posterior a l'extracció amb PLE per a l'anàlisi de les diferents mostres. Es va observar que aquesta tècnica d'anàlisi va ser prou sensible per a la determinació d'aquests contaminants atmosfèrics i que, per tant, els mètodes desenvolupats van arribar a nivells de baixos  $\text{pg m}^{-3}$  per la majoria d'ells i presentant també bones linealitats i repetibilitats.

Pel que fa als valors de concentració trobats pels compostos estudiats a la fracció particulada de l'aire, a la Figura 1 es mostren dos gràfics corresponents als sumatori de les concentracions trobades de cada família de compostos en les dues zones mostrejades del Camp de Tarragona, així com la localització dels complexos industrials que hi estan propers. Com ja s'ha comentat amb anterioritat, aquestes localitzacions van ser triades per estar properes als parcs industrials i al Port, així com també per la seva proximitat a les poblacions i poder tenir una idea de com afecten les emissions industrials als veïns d'aquestes. Totes les mostres s'han recollit mitjançant un captador d'alt volum d'aire, en el qual les partícules de  $\text{PM}_{10}$  de l'aire exterior quedaven retingudes en els filtres de fibra de quars (QFF). Els mostrejos han sigut de 24 h fent passar volums de 720  $\text{m}^3$  d'aire en el cas de Constantí i 1200  $\text{m}^3$  en el del Port de Tarragona.

Els resultats trobats van indicar que els ftalats va ser el grup de compostos que va ser trobat amb unes concentracions més elevades en ambdues localitzacions, sent el DEHP, DiBP i l'adipat (DEHA) els compostos més abundants, arribant a valors de concentració màxims de fins a 97.7, 76.4 i 15.14  $\text{ng m}^{-3}$ , respectivament, els quals corresponen a les mostres preses al Port de Tarragona. A més a més, tots els ftalats estudiats (excepte el DMP i el DnOP) van ser detectats en totes les mostres analitzades d'ambdues zones. Tot i els pocs estudis sobre la seva determinació en la PM de l'aire exterior, els resultats obtinguts estan en línia amb els reportats per Aragón et al. [1] en la  $\text{PM}_{10}$  del Port de Tarragona però molt per sota dels trobats a la TSP de l'aire exterior a Hangzhou (Xina) [2].

Les altres famílies de compostos estudiades van ser trobades a concentracions més baixes que els ftalats i relativament similars entre les dues zones de mostreig, sent, però, els compostos determinats al Port de Tarragona els que presenten concentracions lleugerament més elevades, generalment.



**Figura 1.** Concentracions trobades (en  $\text{ng m}^{-3}$ ) dels diferents grups de contaminants estudiats en les dues zones de mostreig.

Els derivats de la benzosulfonamida (BSAs) van ser el grup de compostos menys detectats i abundants en les dues localitzacions dels estudis, amb concentracions de  $0.23 \text{ ng m}^{-3}$  per la suma de tots els compostos. D'entre els grups de BTHs i BTRs, en comparació, aquest segon grup va mostrar concentracions i freqüències de detecció més elevades. Les concentracions màximes es van trobar a Constantí, sent de  $1.7$  i  $2.8 \text{ ng m}^{-3}$ , respectivament. Tot i la inexistència d'estudis que determinin aquests compostos en l'aire exterior, es va observar que les concentracions trobades van ser més baixes que les

trobades en la PM de mostres interiors de diferents llocs (laboratoris, oficines, automòbils, llars, barberies i perruqueries, etc.) d'Albany (EUA) [3,4].

Pel que fa als additius de plàstic estudiats, els Tinuvins van ser els compostos que menys es van detectar ( $\leq 40\%$  de les mostres) i els que van ser determinats a unes concentracions més baixes, no superiors als  $0.3 \text{ ng m}^{-3}$  (UV 329) al Port de Tarragona. En canvi, els antioxidants fenòlics i aromàtics i alguns dels seus productes de transformació van ser detectats a pràcticament totes les mostres, sent el BHT-Q, l'Irgafos 168 i l'Irganox 1076 els més abundants. Aquesta omnipresència va ser reportada també per Zhang et al. [5] en la pols interior de diferents cases ubicades a Nanjing (Xina). En la mateixa línia, els valors de concentració trobats pels organofosfats van ser similars, no superant l' $1 \text{ ng m}^{-3}$  per la suma de tots els compostos. Tot i això, la seva freqüència de detecció va ser inferior, tal com també van observar Aragón et al. [1] en l'anàlisi de diferents mostres de  $\text{PM}_{10}$  exterior.

Cal destacar també que l'estudi d'aquests grups de contaminants atmosfèrics a la fracció particulada de l'aire exterior és escàs, sent aquest tipus de contaminants més estudiats en l'aire d'ambients interiors. Així doncs, en el cas dels derivats de la benzotiazola, benzotriazola i benzosulfonamida i dels diferents additius de plàstic són, actualment, els primers mètodes desenvolupats per a la seva determinació en la matèria particulada ( $\text{PM}_{10}$ ) de l'aire ambient.

L'exposició humana a aquests contaminants mitjançant la inhalació es va estimar fent servir els valors tabulats i de referència trobats a la bibliografia [6], així com les concentracions trobades en les mostres de les zones estudiades. Així doncs, es van simular tres possibles escenaris d'exposició (baix, mitjà i alt) per a tres grups de població dividida segons l'edat (nadons, nens i adults). Els valors d'exposició més elevats van ser els relacionats amb els ftalats ( $\Sigma\text{PAEs}$ ) amb valors mitjans de  $17.1$ ,  $17.6$  i  $25.1 \text{ ng kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ dia}^{-1}$  en el cas alt d'exposició pels nadons, nens i adults a la zona del Port de Tarragona, respectivament. Aquests valors van ser significativament inferiors als obtinguts mitjançant la inhalació de  $\text{PM}_{2.5}$  i  $\text{PM}_{10}$  de l'atmosfera de Shanghai, els quals van arribar a nivells d'exposició pels ftalats de  $0.3 \mu\text{g kg}_{\text{bw}}^{-1} \text{ dia}^{-1}$  [7] però similars als trobats a l'interior de les aules de la universitat de Beijing [8]. Per contrari a l'observat amb els ftalats, els altres grups de compostos van presentar nivells d'exposició més elevats pels nadons i els infants en comptes que pels adults. Aquest fet pot ser degut al fet que els nens presenten un pes corporal inferior en comparació amb els adults i que el grup dels ftalats presenten més compostos cancerígens en comparació amb la resta de famílies i, per tant, aquest factor es veu afectat. Per la resta de famílies estudiades es van estimar nivells d'exposició

amb valors per sota d' $1 \text{ ng kg}_{\text{bw}}^{-1}$ , en el pitjor dels casos, mostrant així que l'exposició a aquests contaminants mitjançant la inhalació no és una via significativa en comparació amb altres, com per exemple, la ingestió de pols interior, entre d'altres [9,10]. Tot i això, aquesta via d'exposició s'ha de considerar com una possible via d'exposició a la població.

Tot i la limitada informació que es pot trobar a la bibliografia sobre valors toxicològics pel risc d'aquests compostos, aquest va ser caracteritzat per aquells compostos dels quals es van trobar valors disponibles. En el cas dels riscs no cancerígens, aquests van ser estimats pels següents compostos: BT, BTR, TEP, DEP, TPP, DnOP, UV328, UV320 i el BHT. Els resultats obtinguts van mostrar que cap d'aquests compostos presentava un risc per a la salut humana mitjançant la seva inhalació. Els valors de risc obtinguts van ser bastant més baixos que els trobats mitjançant altres tipus d'ingesta, per exemple, en el pitjor dels casos es va trobar un risc de 0.003% per la inhalació de la BT ambient, sent gairebé 70 vegades més baix que l'observat mitjançant la ingestió de peixos i marisc [11]. Pel que fa als riscs cancerígens, es van poder calcular per alguns dels ftalats i organofosfats (TBP, TCEP, DEHA, TEHP i DEHP). D'entre ells, el DEHP va ser el compost que va presentar un risc més elevat, amb valors entre  $2.4 \cdot 10^{-9}$  (nadons) i  $1.6 \cdot 10^{-7}$  (adults), el va seguir el DEHA amb un rang entre  $3.6 \cdot 10^{-11}$  i  $2.1 \cdot 10^{-9}$ . Es van trobar valors similars de risc carcinogen per al DEHP a Shanghai (Xina), amb valors que anaven de  $1.04 \cdot 10^{-6}$  a  $8.23 \cdot 10^{-9}$  [7]. Els altres compostos estudiats van presentar uns nivells de risc cancerigen més baixos que els presentats. Per tant, aquests valors estaven per sota del nivell acceptable ( $10^{-6}$ ) recomanat per la USEPA [12], cosa que indica que el risc cancerigen associat a la inhalació d'aquests compostos a l'aire del Camp de Tarragona és baix en qualsevol dels casos estudiats.

Així doncs, es pot concloure que l'exposició i el risc mitjançant la inhalació de la fracció particulada de l'aire exterior no presenta cap perill per la població propera a les zones estudiades. Tot i això, es necessita informació més detallada sobre les altres possibles vies d'exposició, com la dèrmica o la ingestió, a aquests compostos ja que totes són suplementàries entre elles, així com dels efectes sinèrgics d'altres compostos presents a l'atmosfera.

## REFERÈNCIES

- [1] M. Aragón, R.M. Marcé, F. Borrull, Determination of phthalates and organophosphate esters in particulated material from harbour air samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*. 101 (2012) 473–478. doi:10.1016/j.talanta.2012.09.062.

- [2] X. Ouyang, M. Xia, X. Shen, Y. Zhan, Pollution characteristics of 15 gas- and particle-phase phthalates in indoor and outdoor air in Hangzhou, *J. Environ. Sci. (China)*. 86 (2019) 107–119. doi:10.1016/j.jes.2019.05.008.
- [3] Y. Wan, J. Xue, K. Kannan, Benzothiazoles in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure, *J. Hazard. Mater.* 311 (2016) 37–42. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.02.057.
- [4] J. Xue, Y. Wan, K. Kannan, Occurrence of benzotriazoles (BTRs) in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure, *Toxicol. Environ. Chem.* 99 (2016) 402–414. doi:10.1080/02772248.2016.1196208.
- [5] R. Zhang, C. Li, Y. Li, X. Cui, L.Q. Ma, Determination of 2,6-di-tert-butyl-hydroxytoluene and its transformation products in indoor dust and sediment by gas chromatography-mass spectrometry coupled with precolumn derivatization, *Sci. Total Environ.* 619–620 (2018) 552–558. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.115.
- [6] K. Asante-Duah, Chapter 6: Exposure assessment: Analysis of human intake of chemicals, in: B.J.A. and J.T. Trevors (Ed.), *Public Heal. Risk Assess. Hum. Expo. to Chem.*, Kluwer Academic Publishers , The Netherlands, 2002: pp. 105–135.
- [7] J. Ma, L. lu Chen, Y. Guo, Q. Wu, M. Yang, M. hong Wu, K. Kannan, Phthalate diesters in Airborne PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in a suburban area of Shanghai: Seasonal distribution and risk assessment, *Sci. Total Environ.* 497–498 (2014) 467–474. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.012.
- [8] Z. Meng, L. Wang, B. Cao, Z. Huang, F. Liu, J. Zhang, Indoor airborne phthalates in university campuses and exposure assessment, *Build. Environ.* 180 (2020) 107002. doi:10.1016/j.buildenv.2020.107002.
- [9] J.W. Kim, T. Isobe, G. Malarvannan, A. Sudaryanto, K.H. Chang, M. Prudente, S. Tanabe, Contamination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in house dust from the Philippines: Implications on human exposure, *Sci. Total Environ.* 424 (2012) 174–181. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.02.040.
- [10] L. Wang, A.G. Asimakopoulos, H.B. Moon, H. Nakata, K. Kannan, Benzotriazole, benzothiazole, and benzophenone compounds in indoor dust from the United States and East Asian countries, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 47 (2013) 4752–4759. doi:10.1021/es305000d.
- [11] L. Trabalón, M. Nadal, F. Borrull, E. Pocurull, Determination of benzothiazoles in seafood species by subcritical water extraction followed by solid-phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry: estimating the dietary intake, *Anal. Bioanal. Chem.* 409 (2017) 5513–5522. doi:10.1007/s00216-017-0487-3.
- [12] USEPA, *Exposure Factors Handbook*, (2011) 21–23.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

## CAPÍTOL 4. CONCLUSIONS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

Les principals conclusions que es poden extreure dels resultats obtinguts en aquesta Tesi Doctoral es poden resumir en els següents punts:

1. Depenent del tipus de material fet servir en el mostreig mitjançant l'enriquiment en tubs reblerts d'adsorbents sòlids, el percentatge d'humitat relativa present a l'atmosfera afecta la determinació dels VOCs. Mentre que els resultats obtinguts amb els tubs reblerts de Tenax TA/Carbograph 1TD no es veuen afectats, sent constants les concentracions trobades en els diferents percentatges d'humitat, els tubs reblerts de Carbotrap B/Carbopack X/Carboxen 569 mostren diferencies significatives en els seus resultats depenent del percentatge d'humitat relativa a l'hora del mostreig.
2. L'ús d'un tub reblert d'un agent dessecant com el CaCl<sub>2</sub> col·locat previ al tub de mostreig prevé l'entrada de la humitat ambiental, evita així els problemes analítics que se'n puguin derivar i permet el mostreig i la determinació adequada dels VOCs presents en atmosferes amb contingut mitjà-alt d'humitat.
3. S'ha observat, com és el cas del benzè, que quan s'utilitza el tub dessecant de CaCl<sub>2</sub> col·locat previ als tubs basats en carbó les concentracions augmenten fins a 5 – 6 vegades més.
4. L'ús del tub dessecant de CaCl<sub>2</sub> també augmenta els volums de ruptura d'alguns compostos en determinats tipus d'adsorbents, com seria el cas de l'1,3-butadiè, augmentat de 12 L a 36 L (50 mL min<sup>-1</sup> durant 4 i 12 h, respectivament) en els tubs de Carbotrap B/Carbopack X/Carboxen 569, i permet així augmentar el volum de mostra a analitzar i, per tant, la sensibilitat del mètode.
5. Comparats els mètodes de TD i LD utilitzats per a la determinació de l'1,3-butadiè present en l'aire, el mètode de TD va mostrar, en general, una millor repetibilitat i uns límits de detecció i quantificació més baixos tot i emprar un volum de mostreig més baix.
6. L'1,3-butadiè és estable en els tubs Orbo<sup>TM</sup>-32 (LD) i de Carbotrap B/Carbopack X/Carboxen 569 (TD) durant almenys un mes sense cap degradació ni pèrdua per difusió.
7. Tot i trobar-se concentracions de més de 200 µg m<sup>-3</sup> d'1,3-butadiè al mig de la pròpia planta de producció d'aquest compost, els valors de concentració trobats

a la zona perimetral van ser més baixos, de l'ordre dels  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  a causa dels processos de difusió. Així doncs, també s'ha observat una correlació entre les concentracions d' $\text{O}_3$  durant el mostreig i els valors trobats d'1,3-butadiè a l'aire, essent les concentracions d'1,3-butadiè més baixes quan les d' $\text{O}_3$  eren més altes degut a la degradació, així com una clara relació amb la direcció del vent predominant.

8. La tècnica d'extracció mitjançant líquids pressuritzats (PLE) és una tècnica útil i adequada per a l'extracció dels diferents tipus de compostos orgànics semivolàtils estudiats presents en les partícules de  $\text{PM}_{10}$  de l'aire exterior, obtenint valors de recuperació superiors al 85% per a la majoria dels compostos.
9. S'ha observat una elevada presència dels derivats de la benzotiazola, benzotriazola i benzosulfonamida i els èsters de l'àcid fosfòric estudiats a concentracions de baixos  $\text{ng m}^{-3}$  per la majoria d'ells, destacant que les concentracions obtingudes al Port de Tarragona i a Constantí són similars entre els dos punts de mostreig.
10. L'adipat i els èsters de l'àcid ftàlic s'han detectat a gairebé totes les mostres de les dues zones mostrejades amb altos nivells de  $\text{ng m}^{-3}$ , i es demostra així la seva omnipresència, essent el DEHP el compost que ha presentat les concentracions més elevades en ambdues zones.
11. S'han observat valors de concentració pels additius de plàstic estudiats (antioxidants fenòlics i aromàtics i adipat i èsters de l'àcid ftàlic, especialment) més elevats en les mostres preses al Port de Tarragona en comparació amb Constantí, segurament degut a la proximitat del Port a les indústries plàstiques presents al polígon Sud.
12. S'han obtingut per primer cop concentracions de diferents productes químics d'alt volum de producció a la  $\text{PM}_{10}$  de la zona del Camp de Tarragona, com per exemple, diferents tipus d'additius de plàstic (estabilitzadors UV i antioxidants fenòlics i aromàtics), així com de derivats de benzotiazola, benzotriazola i benzosulfonamida.
13. S'ha observat que els valors d'exposició obtinguts pels compostos estudiats van ser més elevats pels nadons i els nens, així com també els valors de risc pels

compostos no cancerígens. En canvi, els compostos cancerígens presenten un risc més elevat en les persones adultes.

14. Els riscs cancerígens calculats en els diferents estudis van ser inferiors als valors llindar marcats per la USEPA per aquest tipus de compostos, essent el DEHP i el DEHA els compostos que van mostrar uns valors més propers a aquest llindar.
15. Els resultats obtinguts en l'avaluació del risc no carcinogen per les diferents famílies de compostos van indicar que cap d'aquests contaminants mostrava valors de risc individual significatius. Tot i això, s'ha de tenir en compte que la inhalació no és l'única via d'entrada d'aquests contaminants al cos humà, així com també s'han de tenir en compte els possibles efectes sinèrgics dels diferents contaminants i, per tant, aquest risc podria ser més elevat.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

## **ANNEXOS**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ  
Alba Maceira Torrents

**Annex I.** Acrònims i contraccions utilitzades en aquesta Tesi Doctoral.

1,3-BPP	Planta de producció del 1,3-butadiè
1D	Primera dimensió
2,4-DTBP	2,4-di-terc-butilfenol
2D	Segona dimensió
4TTR	4-metil-1H-benzotriazola
5TTR	5-metil-1H-benzotriazola
AADs	Aminoàcids
AAMS	Espectròmetre de masses per a aerosols
AAQC	Criteris de qualitat de l'aire ambiental ( <i>Ambient air quality criteria</i> )
AAs	Antioxidants aromàtics
ABS	Percentatge de compost absorbit al flux sanguini
ACE	Acetona
ACN	Acetonitril
ACP	Acenaftè
ADD	Dosi mitjana diària ( <i>Average daily dose</i> )
ADI	Ingesta diària acceptable ( <i>Acceptable daily intake</i> )
AEQT	Associació Empresarial Química de Tarragona
Allyl-BZT	2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-propenil)fenol
APCI	Ionització química a pressió atmosfèrica
APPI	Fotoionització a pressió atmosfèrica
AQC	Carbamat 6-aminoquinolil-N-hidroxisuccinimidil
AQG	Guies de qualitat d'aire ( <i>Air quality guidelines</i> )
AQS	Estratègia per la qualitat de l'aire ( <i>Air quality strategy</i> )
ASE	Extracció accelerada amb dissolvents
AT	Temps promig
ATOFMS	Espectrometria de masses amb temps de vol d'aerosol
ATR-FTIR	Espectrometria d'infraroig amb transformada de Fourier per reflectància total atenuada
BaP	Benzo[a]pirè
BaP-eq	Equivalents del benzo[a]pirè
BBP	Butilbenzè ftalat
BHA	3(2)-terc-butil-4-metoxifenol
BHT	2,6-di-terc-butil-4-metilfenol

BHT-CHO	3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldehid
BHT-COOH	Àcid 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoic
BHT-OH	2-6-di-terc-butil-4-(hidroximetil) fenol
BHT-Q	2,6-di-terc-butilciclohexà-2,5-dien-1,4-diona
BMD	Dosi de referència ( <i>benchmark dose</i> )
BrBSA	4-bromobenzosulfonamida
BSA	Benzosulfonamida
BSAs	Derivats de benzosulfonamida
BSTFA	N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
BT	1H-benzotiazola
BTBs	Derivats del benzotiazola
BTR	1H-benzotriazola
BTRs	Derivats de benzotriazola
BW	Pes corporal ( <i>Body weight</i> )
CCC tubes	Tubs reblerts de Carbotrap B/Carbopack X/Carboxen 569
CE	Electroforesis capil·lar
CI	Ionització química
ClBT	2-clorobenzotiazola
CIBTR	5-cloro-1H-benzotriazola
CMS	Tamís molecular del carbó ( <i>Carbon molecular sieve</i> )
CR	Risc carcinogen
CSF	Factor del pendent del càncer
CUPs	Pesticides d'ús actual
cVMSs	Metilsiloxans volàtils cíclics
DAD	Detector de diòdes en fila
DCAs	Àcids dicarboxílics
DCM	Diclorometà
DE	Terra de diatomees
DEHA	Dietilhexil-adipat
DEHP	Dietilhexil ftalat
DEP	Dietil ftalat
DiBP	di-iso-butil ftalat
dl-PCBs	Bifenils policlorats similars a les dioxines
DMF	Dimetilformamida
DMP	Dimetil ftalat

DnOP	di-n-octil ftalat
DR	Ratio de detecció ( <i>Detection rate</i> )
dSPE	Tècnica de dispersió en fase sòlida
EC	Carbó elemental
ECD	Detector de captura d'electrons
ECNI	Detector de captura d'electrons amb ionització negativa
ED	Durada de l'exposició ( <i>Exposure duration</i> )
EDI	Ingesta diària estimada ( <i>Estimated daily intake</i> )
EDI <sub>inh</sub>	Ingesta diària estimada via inhalació exterior
EEA	Àrea econòmica europea ( <i>European Economic Area</i> )
EF	Freqüència d'exposició ( <i>Exposure frequency</i> )
EHDP	2-etilhexil-difenil-fosfat
EI	Ionització per impacte electrònic
EN	Norma europea
EOCs	Contaminants orgànics emergents ( <i>Emerging Organic Contaminants</i> )
ESI	Ionització per electrospray
ET	Temps d'exposició ( <i>Exposure time</i> )
EtAc	Acetat d'etil
Et-p-TSA	N-etyl-para-toluenesulfonamida
EU	Unió Europea
FAAs	Aminoàcids lliures
FID	Detector de ionització de flama
FLD	Detector de fluorescència
FPD	Detector fotomètric de flama
FTIR	Espectrometria d'infraroig amb transformada de Fourier
GC	Cromatografia de gasos
GCB	Carbó negre grafititzat ( <i>Graphitised carbon Black</i> )
GCxGC	Cromatografia de gasos bidimensional
GFFs	Filtres de fibra de vidre ( <i>Glass fibre filters</i> )
GM	Mitjana geomètrica
GPC	Cromatografia de filtració sobre gel
HF-LPME	Microextracció en fase líquida amb fibra buida
HPAEC	Cromatografia d'intercanvi aniónic d'alt rendiment
HPVCs	Productes químics d'alt volum de producció
HQ	Quocient de risc ( <i>Hazard quotient</i> )

HR	Risc per a la salut ( <i>Health risk</i> )
HRGC	Cromatografia de gasos d'alta resolució
HRMS	Espectrometria de masses d'alta resolució
HS	Espai de cap ( <i>Headspace</i> )
HUPs	Pesticides d'ús històric
HV-AAS	Mostrejadors actius d'alt volum d'aire
IARC	Agència internacional de recerca sobre el càncer
ICP	Plasma acoblat de forma induïda
IDL	Límit de detecció instrumental
IPA	Alcohol isopropílic
IQL	Límit de quantificació instrumental
IR	Ratio d'inalació ( <i>Inhalation rate</i> )
Irgafos 168	tris (2,4-di-tert-butilfenil) fosfat
Irganox 1010	pentaeritritol (tetrakis) 3,5-di-terc-butil-4-hidroxicinàmit
Irganox 1073	octadecil 3- (3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionat
IS	Patró intern
ISO	Organització Internacional de Normalització
IT	Trampa iònica
LC	Cromatografia de líquids
LD	Desorció líquida
LOAEL	Nivell observat més baix d'efecte advers
LOD	Límit de detecció
LOQ	Límit de quantificació
LSE	Extracció líquid-sòlid
LT	Temps de vida ( <i>life-time</i> )
LVAQ	Valors límit per qualitat d'aire
IVMSs	Metilsiloxans volàtils lineals
MAE	Extracció assistida per microones
MAs	Anhídrids monosacàrids
MDL	Límit de detecció del mètode
ME	Efecte matriu
MEKC	Cromatografia electrocinètica micel·lar
MeOH	Metanol
Me-p-TSA	N-metil-para-toluenesulfonamida
MeSBT	2-(metiltio)-benzotiazola

MMIPs	Polímers magnètics d'impressió molecular
MQL	Límit de quantificació del mètode
MRM	Monitoreig de reaccions múltiples
MS	Espectrometria de masses
MS/MS	Espectrometria de masses en tàndem
MSTFA	N-methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamida
MTBSTFA	N-(t-butildimethylsilyl)-N-methyltrifluoroacetamida
NAAQG	Directrius nacionals sobre qualitat de l'aire ambient de Nova Zelanda
NAAQS	Estàndard nacional de qualitat d'aire ambient
NH <sub>2</sub> BT	2-aminobenzotiazola
NIOSH	Institut Nacional de Seguretat i Salut en el Treball
NMR	Ressonància magnètica nuclear
NOAEL	Nivell on no s'observen efectes adversos
NQ	No quantificables
NRC	Consell Nacional de Recerca
OC	Carbó orgànic
OCPs	Pesticides organoclorats
OECD	Organització per a la cooperació i el desenvolupament econòmic
OHBT	2-hidroxibenzotiazola
OPEs	Èsters organofosforats
OSHA	Administració de seguretat i salut laboral
o-TSA	orto-toluenesulfonamida
PAEs	Èsters ftalats
PAHs	Hidrocarburs aromàtics policíclics
PALMS	Anàlisi de partícules per espectrometria de masses de làser
PAs	Antioxidants fenòlics
PAS	Mostrejadors d'aire passius
PBAPs	Partícules primàries d'aerosols biològics
PBDEs	Èsters difenílics polibromats
PCBs	Bifenils policlorats
PCDDs	Dibenzo-p-dioxines policlorades
PCDFs	Dibenzofurans policlorats
PCI	Ionització química positiva
PCNs	Naftalens policlorats
PCPs	Productes d'higiene personal

PCs	Compostos fenòlics
PGB	Bifenils policlorats
PLE	Extracció amb líquids pressuritzats
PM	Matèria particulada
PM <sub>0.1</sub>	Partícules <0.1 µm
PM <sub>1</sub>	Partícules <1 µm
PM <sub>10</sub>	Partícules <10µm
PM <sub>2.5</sub>	Partícules <2.5 µm
PNT	Fenantrè
POC	Carboni orgànic primari
POPs	Contaminants orgànics persistents
pTDI	Ingesta diària tolerable provisional ( <i>Provisional tolerable daily intake</i> )
PTFE	Politetrafluoroetilè
p-TSA	<i>para</i> -Toluenesulfonamida
PTV	Vaporitzador programat de temperatura
PUFs	Escuma de poliuretà
PVC	Policlorur de vinil
Q	Quadrupol simple
QFFs	Filtres de fibra de quars ( <i>Quartz fibre filters</i> )
QqQ	Triple quadrupol
Q-TOF	Quadrupol-temps de vol
QuEChERS	Ràpid, fàcil, barat, robust i segur extracció
RAR	Informe d'avaluació de riscos ( <i>Risk assessment report</i> )
REACH	Registre, avaluació, autorització i restricció de productes químics
R <sub>f</sub> C	Concentració de referència ( <i>Reference concentration</i> )
R <sub>f</sub> D	Dosi de referència ( <i>Reference dose</i> )
RH	Humitat relativa ( <i>Relative humidity</i> )
RR	Taxa de retenció de l'aire inhalat ( <i>Retention rate</i> )
RSCs	Compostos de sofre volàtils reduïts
RSH	Mercaptans
RSR'	Sulfits
SFE	Extracció per fluids supercrítics
SFO	Factor de càncer oral ( <i>Slope factor oral</i> )
SIM	Monitoreig d'ions seleccionats
SIP	Escuma de poliuretà impregnada d'adsorbent

SLE	Extracció sòlid-líquid
SOA	Aerosols orgànics secundaris
SOC	Carboni orgànic secundari
SPE	Extracció en fase sòlida
SPME	Microextracció en fase sòlida
SPMS	Espectrometria de masses de partícules simples
STP	Planta de tractament d'aigües residuals ( <i>Sewage Treatment Plant</i> )
SVOCs	Compostos orgànics semivolàtils
TBHQ	2-terc-butilbenzè-1,4-diol
TBP	Tributilfosfat
TC tubes	Tubs Tenax TA/Carbograph 1TD
TCEP	Tris(2-cloroetil)-fosfat
TD	Desorció tèrmica
TEF	Factor d'equivalència de toxicitat
TEHP	Tris(2-ethylhexil)fosfat
TEP	Trietilfosfat
TGN	Tarragona
TiBP	Tri-iso-butilfosfat
TMCS	Trimetilclorosilà
TOF	Temps de vol
TPP	Trifenilfosfat
TR	Taxa de respiració de l'individu exposat
TSP	Total de partícules suspeses
TWSIs	Total d'espècies iòniques solubles en aigua
UFs	Factors d'incertesa
UHPLC	Cromatografia líquida d'ultra eficàcia
UNE	Una Norma Espanyola
USAЕ (o UAE)	Extracció assistida per ultrasons
USEPA	Agència de protecció del medi ambient dels Estats Units
UV 320	2-(3,5-di-tert-butil-2-hidroxifenil)-2H-benzotriazola
UV 326	2-terc-butil-6-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4-metilfenol
UV 327	2,4-di-terc-butil-6-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)fenol
UV 328	2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-terc-pentilfenol
UV 329	2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol
UV P	2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazola

UVSs	Estabilitzadors UV
VOCs	Compostos orgànics volàtils
WHO	Organització mundial de la salut ( <i>World Health Organization</i> )
WSOC	Carbó orgànic soluble en aigua
WWTPs	Plantes depuradores d'aigües residuals ( <i>Waste Water Treatment Plant</i> )
XAD	Adsorbent impregnat de resina copolimèrica de poliestirè-divinibenzè
XTR	5,6-dimetil-1-H-benzotriazola

**Annex II.** Publicacions derivades d'aquesta Tesi Doctoral.

- A. Maceira, F. Borrull, R.M. Marcé, Occurrence of several groups of organic compounds bonded to the particulate matter from outdoor air near to industrialised sites. (Article de revisió pendent de publicació).
- A. Maceira, R.M. Marcé, F. Borrull, Analytical methods for determining organic compounds present in the particulate matter from outdoor air, Trends in Analytical Chemistry 122 (2020) 115707. doi: 10.1016/j.trac.2019.115707.
- A. Maceira, I. Pecikoza, F. Borrull, R.M. Marcé, Chemosphere Multi-residue analysis of several high-production-volume chemicals present in the particulate matter from outdoor air. A preliminary human exposure estimation, Chemosphere 252 (2020) 126514. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126514.
- A. Maceira, F. Borrull, R.M. Marcé, Occurrence of plastic additives in outdoor air particulate matters from two industrial parks of Tarragona, Spain: Human inhalation intake risk assessment, Journal of Hazardous Materials 373 (2019) 649-659. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.04.014.
- L. Vallecillos, A. Maceira, R.M. Marcé, F. Borrull, Evaluation of active sampling strategies for the determination of 1,3-butadiene in air, Atmospheric Environment 176 (2018) 21-29. doi: 10.1016/j.atmosenv.2017.12.012.
- A. Maceira, R.M. Marcé, F. Borrull, Occurrence of benzothiazole, benzotriazole and benzenesulfonamide derivates in outdoor air particulate matter samples and human exposure assessment, Chemosphere 193 (2018) 557-566. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.073.
- A. Maceira, L. Vallecillos, F. Borrull, R.M. Marcé, New approach to resolve the humidity problem in VOC determination in outdoor air samples using solid adsorbent tubes followed by TD-GC-MS, Science of the Total Environment 599-600 (2017) 1718-1727. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.141.

### Annex III. Comunicacions en congressos científics.

- Comunicació oral titulada “Avaluació de diferents paràmetres per a la determinació de compostos orgànics volàtils en mostres d'aire mitjançant desorció tèrmica acoblada a cromatografia de gasos” a la *9a Trobada de Joves Investigadors dels Països Catalans* organitzada per la *Societat Catalana de la Química* (SQC) durant els dies 3, 4 i 5 de febrer del 2016 a Perpinyà (França).
- Presentació del pòster titulat “Determination of benzothiazole, benzotriazole and benzenesulfonamide derivates present in particulate matter (PM<sub>10</sub>) of outdoor air. Estimating the inhalation intake” a les *15as Jornadas de Análisis Instrumental* organitzades per la *Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines* (SECyTA) durant els dies 3, 4 i 5 d'octubre del 2017 a Barcelona (Espanya).
- Presentació del pòster titulat “Evaluation of sampling strategies for the determination of 1,3-butadiene in industrial and urban atmospheres.” a la *17<sup>th</sup> Conference on Odour and Air Emissions* organitzada per la *International Water Association* (IWA) durant els dies 25, 26 i 27 de setembre del 2017 a Varsòvia (Polònia).
- Presentació del pòster titulat “Determination of high-volume production chemicals in outdoor air particulate matter. Assessing the human exposure” a la *XVII Scientific Meeting* organitzat per la *Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines* (SECyTA) durant els dies 2, 3 i 4 d'octubre del 2018 a Granada (Espanya).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
CARACTERITZACIÓ QUÍMICA DE L'ATMOSFERA DEL CAMP DE TARRAGONA I AVALUACIÓ DE L'EXPOSICIÓ  
I EL RISC PER A LA POBLACIÓ

Alba Maceira Torrents



UNIVERSITAT  
ROVIRA i VIRGILI