



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Facultade de Ciencias

Grao en Química

Memoria do Traballo de Fin de Grao

Título 1 Presencia de contaminantes orgánicos prioritarios y emergentes en material particulado atmosférico (PM₁₀ y PM_{2.5}) de un entorno urbano de A Coruña

Título 2 Presenza de contaminantes orgánicos prioritarios e emerxentes en material particulado atmosférico (PM₁₀ e PM_{2.5}) dun entorno urbano da Coruña

Título 3 Occurrence of priority and emerging organic pollutants associated to atmospheric particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) collected from an urban site of A Coruña

Lorena Mosteiro Díaz

Curso: 2022 - 2023. Convocatoria:
Setembro

Director/a 1: Joel Sánchez Piñero
Director/a 2: Jorge Moreda Piñeiro

Agradecimientos

Quiero agradecer al grupo de investigación QANAP y a todo el personal de la Universidad que ha pasado por el laboratorio durante mi estancia en él el apoyo moral que me han brindado, así como la ayuda que me han ofrecido en todo momento. El ambiente de trabajo era amigable, apacible y reconfortante. La compañía fue excepcional, pero sobre todo le quiero dar mis más grandes agradecimientos a Joel, porque ha sido (y es) un compañero de laboratorio genial, un amigo. Me ha ayudado en todo lo que he necesitado, tanto en la parte experimental, como en el tratamiento de datos y en la elaboración de esta memoria. De verdad, Joel, muchas gracias(:

ÍNDICE

Acrónimos y abreviaturas	4
Resumen	6
Resumo	7
Abstract	8
1. Introducción:	9
1.1. Material particulado atmosférico	9
1.2. Compuestos bajo estudio.....	13
1.2.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	14
1.2.2. Ftalatos	16
1.2.3. Compuestos organofosforados retardantes de llama	19
1.2.4. Compuestos sintéticos de almizcle	21
1.2.5. Bisfenoles	23
1.3. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masa.....	26
2. Objetivos	29
3. Materiales y métodos	30
3.1. Material empleado	30
3.2. Descripción del área de estudio	31
3.3. Muestreo	33
3.4. Procedimiento de extracción.....	34
3.5. Instrumento de medida	36
3.6. Cuantificación y características analíticas del método.....	38
3.7. Tratamiento estadístico de los datos	40
4. Resultados y discusión	41
4.1. Concentraciones de PM ₁₀ y PM _{2.5}	41
4.2. Concentraciones de compuestos orgánicos en las muestras	44
4.3. Análisis de material de referencia	46
4.4. Distribución de los compuestos entre las fracciones	49
5. Conclusiones	50
5.1. Conclusiones	51
5.2. Conclusions	52
6. Bibliografía	53

Acrónimos y abreviaturas

A

Ace: acenafteno.

Acy: acenaftileno.

AEMET: Agencia Estatal de Meteorología.

Ant: antraceno.

B

BaA: benzo(a)antraceno.

BaP: benzo(a)pireno.

BbF: benzo(b)fluoranteno.

BBP: butil bencil ftalato.

BeP: benzo(e)pireno.

BghiP: benzo(g,h,i)perileno.

BkF: benzo(k)fluoranteno.

BPA: 2,2-(4,4'-dihidroxifenil)propano; bisfenol A.

BPF: 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) difenol; bisfenol F.

BPS: (4,4-sulfonildifenol; bisfenol S.

C

Celestolide: 1-(6(tert-butil)-1,1-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il) etenona.

Chry: criseno.

COVs: compuestos orgánicos volátiles.

D

DBaHA: dibenzo(a,h)antraceno.

DBP: di-n-butil ftalato.

DEHP: bis(2-etilhexil) ftalato.

DEP: dietil ftalato.

DiBP: di-iso-butil ftalato.

DiPP: di-iso-pentil ftalato.

DMP: dimetil ftalato.

DMEP: bis(2-metoxietil) ftalato.

DnHP: di-n-hexil ftalato.

DNPP: di-n-pentil ftalato.

DOP: di-n-octil ftalato.

E

ECHA: Agencia Europea de Sustancias Químicas.

EDAR: estaciones depuradoras de aguas residuales.

EEA: Agencia de Protección del Medioambiente.

EFSA: Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria.

ETC HE: Centro Temático Europeo sobre la Salud humana y en medio ambiente (*European Topic Centre on Human Health and the Environment*).

F

Fl: fluoreno.

Ft: fluoranteno.

G

Galaxolide: 1,3,4,6,7,8-hexahidrociclopenta[g]isocromenea.

I

IARC: Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer.

IDT: ingesta diaria tolerable.

IP: indeno(1,2,3-c,d)pireno.

L

LOD: límite de detección.

LOQ: límite de cuantificación.

M

Musk ketone: 2-(2-pentilimidazo[1,2-a] piridín-3-il)-etilamina.

Musk moskene: 1,1,3,3,5-pentametil-4,6-dinitroindano.

Musk xylene: 1-tert-butil-3,5-dimetil-2,4,6-trinitrobenceno.

N

Naph: naftaleno.

NPiPP: N-pentil-isopentil ftalato.

O

OMS: Organización Mundial de la Salud (*WHO*).

OPFRs: compuestos organofosforados empleados como retardantes de llama.

P

PAEs: ftatos

PAHs: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*)

Phe: fenantreno.

PM: material particulado.

PTV: vaporizador de temperatura programada.

Pyr: pireno.

Q

QuEChERS: *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged & Safe.*

R

REACH: Regulación química de registro, evaluación, autorización y restricción de productos químicos.

Ret: reteno.

RRFs: *Relative Response Factors*

S

SMCs: compuestos sintéticos de almizcle.

SVCH: sustancias extremadamente preocupantes.

T

TBOEP: tris(2-butoxietil) fosfonato.

TCEP: tris(2-cloroetil) fosfonato.

TCPP: tris(cloropropil) fosfonato.

TCrP: tri-m-cresil fosfonato.

TDCPP: tris(1,3-dicloro-2-propil) fosfonato.

TEHP: tris(2-etilhexil) fosfonato.

TEEdP: tetraetil etileno difosfonato.

TiBP: tri-iso-butil fosfonato.

TnBP: tri-n-butil fosfonato.

TPPO: óxido de tripenilfosfina.

TPrP: tripropil fosfonato.

Tonalide: 6-acetil-1,1,2,4,4,7-hexametiltetralina.

U

UE: Unión Europea.

USEPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.

Resumen

En el presente trabajo se estudia la presencia de 50 compuestos orgánicos emergentes y prioritarios en muestras de material particulado atmosférico (fracciones $PM_{2.5}$ y PM_{10} , englobando las partículas inferiores a $2.5\ \mu m$ y $10\ \mu m$, respectivamente) procedente de una zona urbana de A Coruña, incluyendo 5 familias de compuestos: hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), ftalatos (PAEs), compuestos organofosforados utilizados como retardantes de llama (OPFRs), almizcles sintéticos (SMCs) y bisfenoles. Para ello, se aplica una metodología analítica multiresiduo previamente validada, la cual consiste en un proceso de extracción sólido-líquido asistida por ultrasonidos + vórtex (UASE+vórtex), un proceso de purificación del extracto mediante una extracción dispersiva en fase sólida (d-SPE), y la determinación de los analitos mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en tándem (GC-MS/MS).

Dado que ambas fracciones fueron recogidas simultáneamente, se realiza un estudio preliminar de la asociación de los contaminantes a cada una de las fracciones $PM_{2.5}$ y $PM_{10-2.5}$. Además, se incluye el análisis de un material de referencia de matriz similar (CZ100, polvo fino parecido a PM_{10}), que completaría la validación de la metodología empleada.

Palabras clave: contaminantes orgánicos, material particulado atmosférico, método multi-residuo, cromatografía de gases, espectrometría de masa, distribución granulométrica contaminantes, material de referencia.

Resumo

No presente traballo estúdase a presenza de 50 compostos orgánicos emerxentes e prioritarios en mostras de material particulado (fraccións PM_{2.5} y PM₁₀, que abarcan partículas inferiores a 2,5 µm e 10 µm, respectivamente) dunha zona urbana de A Coruña, incluíndo 5 familias de compostos: hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), ftalatos (PAEs), compostos organofosforados utilizados como retardantes de chama (OPFRs), almizcles sintéticos (SMCs) e bisfenois. Para iso, aplícase unha metodoloxía analítica multiresiduo previamente validada, que consiste nun proceso de extracción sólido-líquido asistido por ultrasóns + vórtice (UASE+vortex), un proceso de purificación do extracto mediante unha extracción dispersiva en fase sólida (d - SPE), e a determinación dos analitos mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en tándem (GC-MS/MS).

Dado que ambas as dúas fraccións foron recollidas simultaneamente, realízase un estudo preliminar da asociación de contaminantes con cada unha das fraccións PM_{2.5} y PM_{10-2.5}. Ademais, inclúese a análise dun material de referencia cunha matriz similar (CZ100, po fino similar ao PM₁₀), que completaría a validación da metodoloxía empregada.

Palabras clave: contaminantes orgánicos, material particulado atmosférico, método multiresiduo, cromatografía de gases, espectrometría de masa, distribución granulométrica de contaminantes, material de referencia.

Abstract

In the present work, the presence of 50 emerging and priority organic compounds in samples of atmospheric particulate matter ($PM_{2.5}$ y PM_{10} fractions, encompassing particles smaller than 2.5 μm and 10 μm , respectively) from an urban area of A Coruña, including 5 families of compounds: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), phthalates (PAEs), organophosphorus compounds used as flame retardants (OPFRs), synthetic musks (SMCs) and bisphenols. To this end, a previously validated multi-residue analytical methodology is applied, which consists of a solid-liquid extraction process assisted by ultrasound + vortex (UASE+vortex), a purification process of the extract through a dispersive extraction in solid phase (d- SPE), and the determination of the analytes by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry (GC-MS/MS).

Since both fractions were collected simultaneously, a preliminary study of the association of pollutants with each of the fractions $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ is carried out. In addition, the analysis of a reference material with a similar matrix (CZ100, fine dust similar to PM_{10}) is included, which would complete the validation of the methodology used.

Keywords: organic pollutants, atmospheric particulate matter, multi-residue method, gas chromatography, mass spectrometry, granulometric distribution of pollutants, health risk assessment, reference material.

1. Introducción:

1.1. Material particulado atmosférico

Las diversas actividades humanas son una fuente importante de contaminación atmosférica, contribuyendo a que el cambio climático siga aumentando. Dicha contaminación afecta en gran medida a la salud de las personas e incluso hay estudios que reconocen que la exposición a dicha contaminación causa el 16% de todas las muertes en el mundo, haciéndose más notoria en poblaciones pobres y vulnerables, y teniendo los niños más riesgo de enfermarse [1]. De hecho, en el último informe de la Agencia Europea del Medioambiente (EEA) se afirma que, en el año 2020 en Europa, la contaminación del aire aún fue una causa de muerte prematura y de enfermedades, dando como dato la elevada cifra de 238000 muertes prematuras debidas a la exposición a concentraciones de partículas finas [2]. Además, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) el 17 de octubre de 2013 anunció que la contaminación del aire exterior, y en concreto el material particulado (PM), es cancerígeno para los humanos, además de que hay pruebas de que la exposición a dicha contaminación causa cáncer de pulmón y un alto riesgo de padecer cáncer de vejiga [3].

De entre los contaminantes atmosféricos el PM es uno de los que posee un mayor interés, donde sus partículas se pueden clasificar según su tamaño y, dependiendo de éste, afectar de diferente manera a la salud de las personas. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) define el material particulado como *“una mezcla de partículas sólidas y gotitas líquidas que se encuentran en el aire”*. Dentro de esta mezcla se pueden encontrar partículas que son lo suficientemente grandes como para verlas a simple vista (polvo, suciedad o humo), y otras de tamaño microscópico [4]. Por otra parte, la Real Sociedad de Química describe el material particulado como *“un término genérico que se usa para describir una mezcla de partículas sólidas y gotas líquidas (aerosoles) que varían en tamaño y composición, dependiendo de la localización y el tiempo”* [5].

Las fuentes de origen del material particulado pueden ser primarias o secundarias. Las primarias son aquellas que emiten directamente a la atmósfera

las partículas de PM, ya sea de manera natural (polvo, partículas del suelo, partículas salinas, esporas, polen...) y/o como consecuencia de la actividad humana (tráfico rodado y la circulación de vehículos, procesos industriales, calefacción de edificios y viviendas, quemas de biomasa, construcción ...) [4]. La principal fuente de emisión antropogénica del PM se da a través de las combustiones para la calefacción doméstica, aunque las actividades industriales, la agricultura y el transporte por carretera también son fuentes de contaminación importantes [6]. Por otro lado, las fuentes secundarias son aquellas que se producen en la atmósfera como resultado de reacciones químicas originadas por gases precursores, los cuales permiten resumir el origen de las partículas secundarias en dos grupos: los compuestos inorgánicos secundarios y los compuestos orgánicos secundarios. Los compuestos inorgánicos secundarios generalmente forman el 30-40% de las partículas $PM_{2.5}$ y se originan por la oxidación en la atmósfera de SO_2 y NO_2 y su interacción con el amoníaco. Y los compuestos orgánicos secundarios son aquellos que se originan a partir de compuestos orgánicos volátiles (COVs) naturales y antropogénicos, como los hidrocarburos emitidos por la evaporación de combustibles (antropogénico) o emisiones vegetales (natural). Además, los COVs reaccionan en la atmósfera con el ozono (O_3), compuestos NO_x y otros componentes, generando así compuestos carbonosos sólidos y/o líquidos que forman aproximadamente el 25-30% del PM_{10} y del $PM_{2.5}$. Cabe destacar que se forman más rápidamente el PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las ciudades que en entornos rurales [4].

Debido a la variedad de fuentes emisión, el PM está compuesto por diversos componentes como el carbón elemental o el carbón negro, compuestos orgánicos, sulfatos, nitratos, metales traza, partículas del suelo y sal marina [5]. Además, dependiendo de su tamaño y composición, sus efectos sobre la salud de las personas varían. Atendiendo a la clasificación de la USEPA, se distinguirían la fracción gruesa o PM_{10} , con partículas que tienen un diámetro aerodinámico de 10 μm o menos; y la fracción fina o $PM_{2.5}$, que englobaría partículas con diámetro aerodinámico de 2.5 μm o menos.

Muchos estudios han demostrado los efectos nocivos del PM en la salud humana, siendo las partículas más pequeñas (como $PM_{2.5}$), las causantes de efectos más perjudiciales sobre la salud de las personas, ya que, debido a que

poseen un menor tamaño, tienen mayor potencial para penetrar más profundamente en el pulmón (más concretamente a la zona alveolar, región muy próxima al torrente sanguíneo), pudiendo llegar a dañar cualquier órgano del cuerpo [7].

De entre los efectos adversos, la exposición al PM puede causar la muerte prematura en personas que posean enfermedades cardíacas o pulmonares, ataques al corazón, arritmias, disminución de la función pulmonar, dificultades para respirar, etc. Pero el ser humano no es el único afectado por estas partículas, el medio ambiente también se ve perjudicado por ellas. Por ejemplo, en partes de Estados Unidos las $PM_{2.5}$ son la causa principal de la bruma, lo que conlleva a una reducción de la visibilidad. Además, estas partículas pueden ser transportadas por el viento y depositarse en el suelo o en el agua, lo que conlleva, dependiendo de su composición química, a la acidificación de los lagos y arroyos, el agotamiento de los nutrientes en el suelo, el daño a bosques y cultivos agrícolas, o a la contribución de los efectos de la lluvia ácida. Incluso el PM afecta a la piedra y otros materiales como estatuas o monumentos [8]. También cabe destacar que las concentraciones de PM dependen, fundamentalmente, de la localización geográfica, de las diversas fuentes locales y regionales de PM y de las condiciones meteorológicas [9]. El efecto que ejercen estas partículas sobre el clima varía según su tamaño y su composición. Además, son capaces de provocar cambios en los patrones de precipitación, y su descomposición puede llegar a originar cambios en el albedo de superficie [10].

Para intentar reducir el impacto de estas partículas y otros contaminantes atmosféricos en la salud humana y el medio ambiente, se establecen límites para PM_{10} y $PM_{2.5}$ por parte de la Comisión Europea (CE) en las Directivas 2008/50/CE [11] y 2004/107/EC [12]. Sin embargo, en el 2021, la OMS publicó valores límite de PM_{10} y $PM_{2.5}$ aún más estrictos para preservar la salud humana, basándose en la evidencia científica hasta la fecha. En cuanto al material particulado, se estableció que para el $PM_{2.5}$ el valor máximo anual debe ser de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ y para el PM_{10} $15 \mu\text{g m}^{-3}$ (anual) [13]. También en 2021 el Centro Temático Europeo sobre la Salud humana y el medio ambiente (European Topic Centre on Human health and the Environment, ETC HE) en colaboración con la EEA, elaboraron un informe sobre la calidad del aire. En éste se exponen ciertos

datos sobre dicha contaminación en los 32 países miembros de la EEA y otros países colaboradores de la agencia que pertenecen también a Europa, dando a conocer una serie de valores sobre la contaminación atmosférica en sus países durante dicho año. En este informe se expone que la concentración del PM₁₀ superó el valor límite diario de la UE (50 µg m⁻³) en un 11% de las estaciones de 12 de los países miembros de la EEA y en otros 4 países colaboradores. Y para la fracción fina (PM_{2.5}) las concentraciones superaron el límite anual (25 µg m⁻³) en un 2% de las estaciones de 3 de los países miembros de la EEA y en otros 3 países colaboradores. Además, también se destaca que las concentraciones anuales establecidas por la OMS para el PM₁₀ (15 µg m⁻³) se superaron en el 66% de las estaciones de 24 de los países miembros de la EEA y en otros 7 países colaboradores. Y para el PM_{2.5}, donde la concentración máxima anual establecida por la OMS es 5 µg m⁻³, ésta se superó en el 94% de las estaciones de 23 de los países miembros de la UE [14]. Con respecto a España, ésta siempre ha presentado elevados niveles de partículas, concretamente se registran elevados niveles de PM₁₀ en zonas muy diversas: ciudades, algunas zonas industriales, e inclusive zonas rurales. Esta gran diversidad se debe a que las fuentes de emisión de partículas son muy complejas, ya que su origen puede ser también muy variado: tráfico rodado, minería, industria, polvo mineral de origen africano, emisiones domésticas y residenciales, aerosol marino, etc. La concentración de estas partículas se eleva de forma esporádica debido a intrusiones de polvo africano (fuente natural) y, debido a este hecho, la legislación vigente establece un procedimiento para conocer en qué magnitud se ven afectados estos niveles de PM a causa de fuentes naturales y cuál es el nivel de partículas que ocasionan las actividades antropogénicas. Estas medidas se recogen en el Real Decreto 102/2011 y en la Directiva 2008/50/CE [11,15].

Para la medición de los contaminantes, existen redes de control de calidad del aire en cada región. Hoy en día, en España, la red de vigilancia de la calidad del aire cuenta con más de 600 estaciones de medición fijas distribuidas por todo el territorio español y con la elevada cifra de más de 4000 analizadores [16]. Para Galicia, este control sobre la calidad del aire lo lleva MeteoGalicia, aunque en A Coruña, por iniciativa del ayuntamiento, también existe una red de vigilancia municipal que, aunque no pertenezca a la red nacional, aporta bastante

información. El Ayuntamiento de A Coruña posee una estrecha relación con varios referentes en materia de calidad del aire, siendo prueba de ello que en los últimos años se han ido firmando diversos convenios con varias instituciones públicas y privadas para el desarrollo de proyectos innovadores en el campo de la evaluación de la calidad del aire. Entre estas instituciones destacan los convenios firmados con la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) de la Universidad de A Coruña, e incluso la propia administración autonómica [17]. Es importante indicar que existen métodos normalizados para la medición de estos parámetros, como, por ejemplo, la Norma UNE-EN 12341:2015 [18] es la que se describe el método de referencia para la toma de muestras y la medición por gravimetría de las fracciones PM₁₀ y PM_{2.5}. Además, es necesario seguir las indicaciones de la “Guía para los Estados Miembros sobre medidas de PM₁₀ e intercomparación con métodos de referencia” y las indicaciones de la Norma UNE-EN 16450:2017 “Aire ambiente: sistemas automáticos de medida para la medición de la concentración de materia particulada (PM₁₀ y PM_{2.5})” para poder emplear sistemas automáticos de medida, ya que hay que establecer la función de corrección respecto al método de referencia [10].

1.2. Compuestos bajo estudio

Como ya se ha podido leer anteriormente, hay diversos estudios y varias organizaciones bien conocidas que corroboran los efectos nocivos del material particulado sobre la salud de las personas. Estos efectos perjudiciales dependen del tamaño de las partículas y de su composición y, precisamente debido a su composición, el estudio de compuestos en muestras de PM resulta de un elevado interés, ya que muchos de estos compuestos son reconocidos como nocivos para la salud de las personas, contribuyendo así al efecto tóxico del PM. También es bien conocido que cada familia está constituida por multitud de compuestos y que éstas siguen en constante crecimiento. A pesar de la elevada cifra de compuestos que integran cada familia, en el presente estudio se escogieron un total de 50 contaminantes orgánicos, detallados en los siguientes apartados.

1.2.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son un gran conjunto de compuestos orgánicos diferentes, los cuales están formados de 2 o más anillos de benceno fusionados y que se encuentran en diversas configuraciones [19]. Dependiendo del número de anillos que posea el compuesto, los PAHs se pueden clasificar en PAHs de peso molecular ligero (con 2 o más anillos aromáticos), y PAHs de alto peso molecular (con 4 o más anillos aromáticos). Su estructura aromática, hace que los PAHs sean estructuras estables en el medio [20], siendo, además, sustancias sólidas de baja volatilidad a temperatura ambiente, con pesos moleculares elevados, solubles en muchos de los disolventes orgánicos, pero relativamente insolubles en agua [21]. Además, debido a su elevada presencia en el medio y sospechas sobre su carcinogenicidad y mutagenicidad, fueron incluidos en las lista de contaminantes prioritarios de la USEPA, detallando 16 PAHs: acenafteno (Ace), acenaftileno (Acy), antraceno (Ant), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(a)antraceno (BaA), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(e)pireno (BeP), benzo(g,h,i)perileno (BghiP), criseno (Chry), dibenzo(a,h)antraceno (DBahA), fluoreno (Fl), fluoranteno (Ft), indeno(1,2,3-c,d)pireno (IP), naftaleno (Naph,) fenantreno (Phe) y pireno (Pyr) [22]. Además, es bien conocido que el benzo(a)pireno (BaP) es el único de los PAHs que tiene un valor máximo legislado [12], por lo que conocer su concentración en el aire ambiente es de especial importancia; y, en el caso del reteno (Ret), es también útil conocer su concentración, ya que se trata de un PAH que se puede formar a partir de diversos procesos como, por ejemplo, la combustión de la materia orgánica [23].

La liberación de los PAHs al medio ambiente puede ocurrir de forma natural (como incendios forestales o erupciones volcánicas), pero fundamentalmente es debida a la actividad antropogénica (gases expulsados por automóviles y, básicamente, la combustión incompleta de sustancias orgánicas: gasolina, carbón, petróleo...). Además, los PAHs son capaces de pasar al aire mediante la evaporación de aguas superficiales o del suelo, y pueden encontrarse adheridos a partículas, por lo que se movilizan con la ayuda del viento de una manera bastante sencilla [24]. Por otra parte, a medida que aumenta el peso molecular de los PAHs, su carcinogenicidad también lo hace, siendo los PAHs

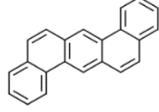
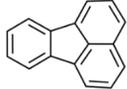
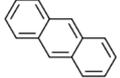
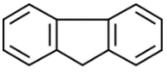
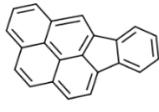
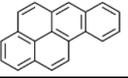
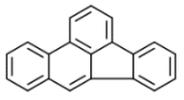
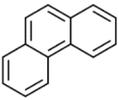
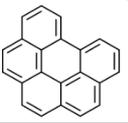
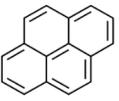
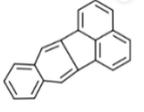
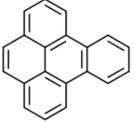
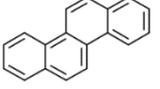
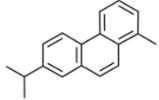
más potentes cancerígenamente el BaA, BaP y DBahA [25]. Además, el IARC ha clasificado como posibles cancerígenos al BaA, BbF, BkF, BaP, IP y DBahA [26].

La consecuencia más grave de los PAHs sobre el organismo es el cáncer, pudiendo también provocar enfermedades de tipo pulmonar, gastrointestinal, renal o dermatológico [21]. Pueden incluso unirse a las proteínas del ADN, provocando alteraciones bioquímicas. Además, mezclas de PAHs podrían ser más carcinogénicas que cada PAH de forma individual [25]; incluso hay estudios que revelan problemas en el sistema reproductor femenino y masculino asociados a estos contaminantes [20].

Para finalizar, hay varios estudios que llevaron a cabo la determinación y cuantificación de PAHs empleando, sino el mismo método que se ha empleado en este estudio, otros similares: extracción de los analitos asistida con energía de ultrasonidos, concentración de las muestras en rotavapor y posterior corriente de nitrógeno y análisis de las muestras mediante inyección con vaporización a temperatura programada – cromatografía de gases – espectrometría de masas en tándem (PTV-GC-MS/MS) [26].

En el presente trabajo se estudiará la presencia de 18 PAHs en las muestras, los cuales se recogen en la Tabla 1, junto con sus estructuras.

Tabla 1. PAHs considerados en el presente estudio.

Nombre (abreviatura)	Estructura ^a	Nombre (abreviatura)	Estructura ^a
Acenafteno (Ace)		Dibenzo(a,h)antraceno (DBahA)	
Acenaftileno (Acy)		Fluoranteno (Ft)	
Antraceno (Ant)		Fluoreno (Fl)	
Benzo(a)antraceno (BaA)		Indeno(1,2,3-c,d)pireno (IP)	
Benzo(a)pireno (BaP)		Naftaleno (Naph)	
Benzo(b)fluoranteno (BbF)		Fenantreno (Phe)	
Benzo(g,h,i)perileno (BghiP)		Pireno (Pyr)	
Benzo(k)fluorante no (BkF)		Benzo(e)pireno (BeP)	
Criseno (Chry)		Reteno (Ret)	

^a Estructuras obtenidas de ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>).

1.2.2. Ftalatos

Los ftalatos (PAES) son compuestos químicos procedentes del ácido ftálico (ácido 1,2-benzondicarboxílico) unidos a diferentes alcoholes, es decir, están compuestos por un anillo de benceno y dos grupos funcionales éster, los cuales se encuentran en dos carbonos consecutivos del anillo. Las cadenas de los grupos éster son hidrocarbonadas, pueden ser lineales o ramificadas, y son las responsables de las diversas propiedades de cada ftalato. Estos compuestos se pueden dividir en dos grupos en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada del éster. Los ftalatos se han encontrado en prácticamente todas

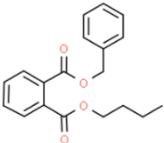
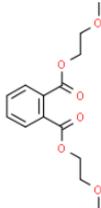
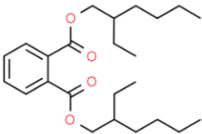
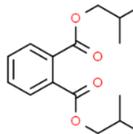
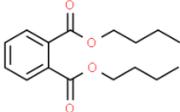
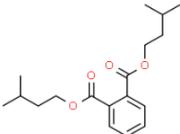
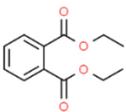
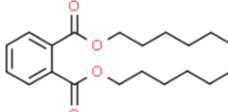
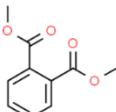
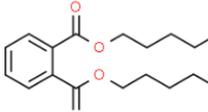
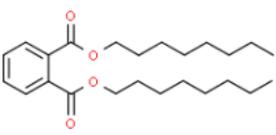
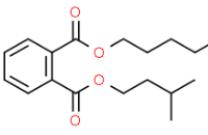
las matrices ambientales (agua, sedimentos, aire, suelo y biota) [27], debido principalmente a su diverso uso: plastificantes en materiales de construcción, materiales agrícolas, productos de cuidado personal, productos electrónicos, envases de alimentos y otros productos plásticos industriales (en los cuales los ftalatos son los encargados de proporcionar de más flexibilidad y suavidad a dichos productos) [28]. También se emplean en cosmética y se pueden encontrar en los perfumes, principalmente realizando la función de vehículos o disolventes para almizcles sintéticos (otra familia estudiada en este trabajo) [29].

Este tipo de compuestos no están unidos químicamente al material al que se agregan, ya que la unión a la matriz polimérica se establece a través de enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals (fuerzas intermoleculares débiles), por lo que se pueden llegar a volatilizar en el medio ambiente durante todas las etapas de la vida de los productos a los que están unidos [28] y, como consecuencia, pueden migrar al entorno y/o al cuerpo humano. Por tanto, considerando que los ftalatos están en bastantes productos de la vida cotidiana y, de forma general en el entorno, las personas están continuamente expuestas a este tipo de sustancias, por lo que el uso de estos contaminantes orgánicos ya está regularizado en la EU/EEA desde el 7 de julio de 2020 [30]. Además, estos compuestos se encuentran en el ambiente en fase gas y en la fracción de partículas [31], e incluso se han encontrado en fluidos humanos (orina, sangre...). La mayor fuente de exposición son los alimentos, pero también pueden llegar a entrar en contacto con los seres humanos a través de la ingesta de polvo, inhalación del aire o polvo, o simplemente por el hecho de entrar en contacto con materiales que contengan ftalatos [32].

Los PAEs son disruptores endócrinos, y provocan multitud de trastornos en la salud, haciendo especial daño en el periodo del desarrollo prenatal y en la infancia, pero también afectan a los adultos (de manera diferente a hombres y a mujeres). En el caso de los hombres, éstos se ven afectados porque los ftalatos contribuyen a varios aspectos que afectan a su aparato reproductor y a la disminución de los niveles de testosterona en sangre. Y, en el caso de las mujeres, afectan provocando trastornos del ciclo sexual, interrupción de la ovulación y adolescencia mamaria prematura. Pero los efectos adversos no acaban aquí, sino que también incluyen trastornos del sistema nervioso central,

un mayor riesgo de autismo, reacciones inflamatorias, varias alergias [33], mayor riesgo de obesidad en niños y adolescentes y síntomas respiratorios [34]. Por tanto, a causa de todos estos efectos perjudiciales para la salud de las personas, la UE ha evaluado y regularizado el uso de los ftalatos en diferentes marcos legislativos: materiales en contacto con alimentos, productos químicos, cosméticos y productos sanitarios. Para cada uno de ellos se han establecido normas concretas, las cuales establecen la prohibición y/o regularización de estos contaminantes en dichos ámbitos. Otra parte fundamental es la cuantificación y detección de estos contaminantes orgánicos. Hay varios estudios que poseen características analíticas similares, las cuales han dado buenos resultados y que coinciden con las que se usarán en el presente estudio [27,28,31,34,35]. Por último, los ftalatos estudiados en el presente trabajo son los que se muestran en la Tabla 2, junto con sus estructuras.

Tabla 2. PAEs considerados en el presente estudio.

Nombre (abreviatura)	Estructura ^a	Nombre (abreviatura)	Estructura ^a
Butil bencil ftalato (BBP)		Bis(2-metoxietil) ftalato (DMEP)	
Bis(2-etilhexil) ftalato (DEHP)		Di-iso-butil ftalato (DiBP)	
Di-n-butil ftalato (DBP)		Di-iso-pentil ftalato (DiPP)	
Dietil ftalato (DEP)		Di-n-hexil ftalato (DnHP)	
Dimetil ftalato (DMP)		Di-n-pentil ftalato (DNPP)	
Di-n-octil ftalato (DOP)		N-pentil-isopentil ftalato (NPiPP)	

^a Estructuras obtenidas de ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>).

1.2.3. Compuestos organofosforados retardantes de llama

Los compuestos organofosforados retardantes de llama (OPFRs) son ésteres del ácido fosfórico y de sus derivados, y se consideran compuestos orgánicos semivolátiles [36]. Son ampliamente empleados como retardantes de llama, además de como plastificantes y agentes antiespumantes en muchos productos (muebles, textiles, material de construcción, pinturas, productos electrónicos, etc.) [37]. Además, se han detectado con frecuencia en el PM, pero también en otras matrices ambientales (agua, aguas residuales, sedimentos y suelo) [38]. También son usados como aditivos en productos a los cuales no se unen covalentemente, sino que se unen con matrices poliméricas [39]. Debido a este hecho se pueden liberar muy fácilmente al medio ambiente y, por tanto, contaminarlo, pero, aun así, a medida del paso de los años, su uso se incrementa cada vez más [40]. Estos contaminantes orgánicos también son usados frecuentemente para el control de plagas (como insecticidas) y, en general, son altamente tóxicos. Por tanto, las vías de exposición para las personas pueden darse por vía digestiva, inhalatoria o dérmica. Cuando estos compuestos son absorbidos en el cuerpo humano se distribuyen rápidamente por todos los órganos y tejidos, más concretamente, las concentraciones más altas se encuentran en el hígado y los riñones (aunque son eliminados del cuerpo de forma casi total mediante la orina y las heces). Cabe destacar que hay algunos organofosforados, que debido a su naturaleza lipídica, pueden ser almacenados en tejidos grasos y en el tejido nervioso y, posteriormente, ser liberados [41].

Son diversos los efectos adversos que se han reportado para esta familia de compuestos, como insuficiencia renal, neurotoxicidad, toxicidad reproductiva, carcinogenicidad o alteración endócrina. Por lo que, debido a todos ellos, los OPFRs se han visto sometidos a varias limitaciones/prohibiciones. A pesar de todos estos efectos negativos para la salud de las personas (aunque el medio ambiente también se ve influenciado), algunos OPFRs, de los cuales se sospecha su toxicidad, se siguen usando. Además, como están en multitud de productos, cada vez es mayor su presencia en los hogares, lo que conlleva al aumento de la aparición de estos contaminantes en ambientes interiores (aire, partículas suspendidas y polvo) [37].

En cuanto a su análisis, la cromatografía de gases es una técnica ampliamente empleada debido a su carácter relativamente volátil [42].

Por último, los OPFRs que se estudian en el presente estudio son los que se recogen en la Tabla 3, junto con sus estructuras.

Tabla 3. OPFRs considerados en el presente estudio.

Nombre (abreviatura)	Estructura ^a	Nombre (abreviatura)	Estructura ^a
Tetraetil etileno difosfonato (TEEdP)		Tris(2-butoxietil) fosfonato (TBOEP)	
Tri-iso-butil fosfonato (TiBP)		Tris(1,3-dicloro-2-propil) fosfonato (TDCPP)	
Tri-m-cresil fosfonato (TCrP)		Tris(2-cloroetil) fosfonato (TCEP)	
Tri-n-butil fosfonato (TnBP)		Tris(2-etilhexil) fosfonato (TEHP)	
Óxido de tripenilfosfina (TPPO)		Tris(cloropropil) fosfonato ^b (TCPP)	
Tripopil fosfonato (TPrP)			

^a Estructuras obtenidas de ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>), excepto para el TBOEP (Pub Chem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).

^b Mezcla de isómeros

1.2.4. Compuestos sintéticos de almizcle

Los almizcles sintéticos (SMCs) son considerados contaminantes emergentes. Además, se denominan con el nombre de 'fragancias' porque presentan un olor muy característico y persistente debido a que su estructura está basada en la muscona (un compuesto orgánico) y, debido a esto, son muy utilizados en formulaciones de fragancias [43]. Se crearon para reemplazar los almizcles naturales (obtenidos de fuentes naturales), con el fin de reducir el costo de producción [44]. Aunque estos compuestos se siguen utilizando ampliamente en multitud de productos, hay investigaciones que afirman que son ambientalmente persistentes, que pueden acumularse en el cuerpo humano y que incluso se sospecha que son disruptores endocrinos [45]. Los SMCs se clasifican según su estructura química en cuatro grupos: almizcles nitro, policíclicos, macrocíclicos y alicíclicos [46].

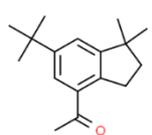
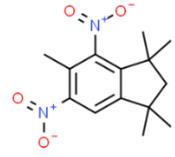
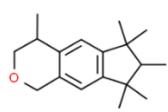
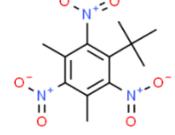
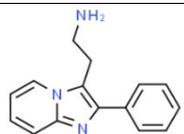
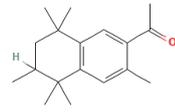
Los SMCs se usan en productos de consumo como detergentes, cosméticos, champús y otros productos perfumados para el cuidado personal [47]. Estos últimos, los productos de cuidado personal, son de elevada preocupación debido a que sus efectos tóxicos afectan en gran medida a la biota acuática, ya que entran al medio ambiente después del uso de éstos por parte del ser humano [44]. También son usados en productos para perfumar el ambiente mediante su incorporación a ambientadores y velas aromáticas [48]. Además, los SMCs poseen propiedades aromáticas y fijadoras, las cuales son muy apreciadas en el ámbito de la perfumería; también se emplean en formulaciones de herbicidas y hasta en explosivos [43]. Aunque la mayoría de estos compuestos no son persistentes debido a su capacidad de degradarse a través de la fotólisis, su uso y liberación continuos los han convertido en "pseudopersistentes" en lugares densamente poblados [49]. Una de las principales fuentes de estos contaminantes al medio ambiente son los efluentes domésticos, ya que el uso de éstos está muy generalizado y, por tanto, hay un aumento de estos compuestos en las aguas residuales domésticas. Posteriormente, estas aguas residuales son tratadas en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), pero éstas no son efectivas para su eliminación y, por tanto, las fragancias son capaces de llegar a los medios acuáticos y contaminarlos [44]. Por otra parte, se ha demostrado en varios estudios que los almizcles sintéticos se encuentran en

multitud de escenarios: agua (aguas residuales, superficiales y ambientes marinos), aire, biota, e incluso en los humanos (tejido adiposo, sangre, leche materna, etc.) [50]. A pesar de que el potencial de transporte a larga distancia de estos compuestos orgánicos es bajo, su liberación continua en grandes cantidades desde el entorno urbano, haciendo especialmente hincapié en los EDAR, podría representar una amenaza toxicológica crónica para la biota de las aguas receptoras [49]. Además, el uso o la producción de algunas fragancias está restringido e incluso prohibido, ya que poseen elevada toxicidad y persistencia ambiental. De hecho, en Europa, el uso de algunas fragancias está muy restringido y/o directamente prohibido en productos cosméticos por el Reglamento (CE) nº 1223/2009 [51]. El Musk xylene está prohibido según la Regulación química de registro, evaluación, autorización y restricción de productos químicos (REACH), ya que lo han clasificado como una sustancia muy persistente y muy bioacumulativa. Incluso la ECHA ha limitado la producción e importación de otras fragancias [52].

Para la determinación de almizcles sintéticos en muestras ambientales es estrictamente necesario llevar a cabo un control de calidad para que la contaminación de las muestras sea mínima [53], por tanto, si se quieren determinar SMCs, hay que tener cuidado de no emplear un uso excesivo de jabón y cremas de limpieza para el material que se usa en el laboratorio. Como los SMCs tienden a encontrarse en las muestras en concentraciones muy pequeñas, su determinación directa no es realizable y, por tanto, se emplean etapas de extracción en las cuales se suele buscar una preconcentración de los analitos [43]. Las técnicas de extracción para estos compuestos orgánicos son varias: extracción Soxhlet, extracción sólido-líquido, microextracción en fase sólida, extracción asistida por microondas y QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged & Safe), entre otras. Y, en cuanto a su separación y detección, la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) empleando un triple cuadrupolo es la más adecuada [54], ya que las fragancias son compuestos altamente volátiles [44] y, además, se ha demostrado que con esta técnica se obtienen buenos resultados [43]. Aunque también hay métodos que emplean cromatografía líquida (LC) o electroforesis capilar (CE) [44].

Por último, los compuestos de almizcle sintéticos que se estudian en el presente trabajo son los que aparecen en la Tabla 4, junto con sus estructuras

Tabla 4. SMCs considerados en el presente estudio.

Nombre (abreviatura)	Estructura ^a	Nombre (abreviatura)	Estructura ^a
1-(6(tert-butil)-1,1-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il) etenona (Celestolide)		1,1,3,3,5-pentametil-4,6-dinitroindano (Musk moskene)	
1,3,4,6,7,8-hexahidrociclopenta [g]isocromenea (Galaxolide)		1-tert-butil-3,5-dimetil-2,4,6-trinitrobencono (Musk xylene)	
2-(2-pentilimidazo[1,2-a]piridín-3-il)-etilamina (Musk ketone)		6-acetil-1,1,2,4,4,7-hexametiltetralina (Tonalide)	

Estructuras obtenidas de ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>), excepto para el Tonalide (Pub Chem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).

1.2.5. Bisfenoles

Los bisfenoles son un conjunto de compuestos sintéticos orgánicos cuya estructura básica está formada por dos hidroxifenilos unidos mediante enlaces proporcionados por diferentes grupos funcionales [55]. Hay muchos tipos de bisfenoles, pero el más usado es el bisfenol A (2,2-(4,4'-dihidroxifenil)propano; BPA). Se trata de un compuesto orgánico sintético que se usa frecuentemente en la síntesis de plásticos de policarbonato y en las resinas epoxi. En el caso de los plásticos de policarbonato, éstos son usados en un amplio número de productos y escenarios (automoción, electrónica, construcción, productos médicos...), y las resinas epoxi se usan frecuentemente para recubrir la superficie interior de latas metálicas de bebidas y alimentos, como antioxidante o inhibidor de la polimerización en algunos plastificantes, en cloruro de polivinilo y papel térmico usado en las cajas registradoras. Uno de sus efectos más negativos es que puede alterar la composición hormonal de los organismos vivos y, como consecuencia, se le ha clasificado como un disruptor endocrino. Se le ha asociado con varias enfermedades humanas como la diabetes, la obesidad, enfermedades cardiovasculares, respiratorias y renales crónicas, cáncer de mama, problemas de conducta, defectos del desarrollo dental y trastornos

reproductivos tanto en mujeres como en hombres [56]. Como se puede ver, este compuesto tiene efectos negativos sobre la salud de las personas, pero también sobre la salud de los animales. Además, a estos efectos adversos también se le pueden sumar la formación de tumores cancerosos, anomalías en el sistema inmunológico y deterioro de la función reproductiva [57]. La exposición al BPA también se ha asociado con el daño oxidativo del ADN y es especialmente peligrosa durante el desarrollo fetal y para los bebés. Pero no solo posee efectos negativos el BPA, ya que también hay sospechas sobre la seguridad que suponen sus análogos (potencial de alteración endocrina) [58].

A medida que van aumentando las preocupaciones sobre la seguridad del BPA, otros análogos del bisfenol, como es el caso del bisfenol F (4,4'-(hexafluoroisopropilideno) difenol; BPF) o del bisfenol S (4,4-sulfonildifenol; BPS), están aumentando su uso en sustitución al BPA en la fabricación de resinas y recubrimientos epoxi para diversas aplicaciones como barnices, plásticos, selladores dentales, materiales de recubrimiento para alimentos, adhesivos, etc. [59]. Pero a pesar de ello, estos bisfenoles alternativos poseen estructuras muy parecidas al BPA y, por tanto, pueden tener efectos adversos similares sobre la salud [60].

El bisfenol A está muy presente en medios acuáticos [57], incluso hay estudios que revelan que en España, China y Japón las aguas subterráneas y los ríos están contaminados por él [61]. Se ha notificado la detección y la presencia de concentraciones elevadas de BPF en el medio acuático, y hay varios estudios que demuestran la detección de bisfenoles en agua, sedimentos, suelo, biomasa y aire [59]. Además, la exposición al BPA ocurre de manera frecuente por vía oral, aunque también puede tener lugar por vía dérmica y por inhalación de productos de limpieza [61]. Esta exposición se puede dar a través de los envases de alimentos o bebidas y, posteriormente, ser ingerido. Aunque otras vías importantes son el aire y el polvo, por lo que los organismos vivos están expuestos constantemente a él. De hecho, la mayoría de las fuentes de este compuesto son antropogénicas y son el resultado de la destrucción térmica de materiales que ya contienen BPA, la importación y exportación de materiales reciclables/reciclados (más frecuentemente desechos electrónicos) y las emisiones fugitivas cerca de las instalaciones de manipulación de BPA [58].

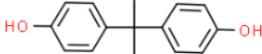
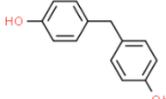
Recientemente, en abril de 2023, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) publicó una reevaluación de la seguridad acerca del BPA, la cual reducía considerablemente la ingesta diaria tolerable (IDT) que estaba establecida desde 2015. Esta nueva IDT es de 0.2 ng kg^{-1} de peso corporal al día, prácticamente 20000 veces menor que la anterior. Además, la EFSA también concluyó que todas las personas, sin distinción de edad, superan el nuevo valor de la IDT, lo que es de especial preocupación en términos de salud [62]. Lo que sucede es que en muchas partes del mundo hay una falta de regulaciones que, junto a la incineración incontrolada de desechos domésticos y electrónicos, han dado lugar a unas concentraciones de BPA en el aire exterior particularmente elevadas. Incluso se han hallado concentraciones de este compuesto en lugares remotos del mundo, por lo que esto implica que dicho contaminante ya ha entrado en la circulación atmosférica global [58]. Aunque actualmente se están llevando a cabo regulaciones mucho más estrictas acerca de la producción y la aplicación del BPA en la Unión Europea, Estados Unidos, China, etc. [59], la mayor parte de las regulaciones propuestas para este compuesto abordan su exposición a través del contacto de los alimentos con los materiales de embalaje. De hecho, en la UE se estableció el Reglamento (UE) 2018/213 [63], el cual informa sobre el uso del bisfenol A en los barnices y revestimientos destinados a entrar en contacto con los alimentos.

Los bisfenoles poseen una escasa volatilidad, por lo que su presencia en la fase gaseosa del aire es escasa [64], pero aun así el BPA posee cierta preferencia por la fracción de partículas finas [65]. Otro hecho que explica la baja tendencia del BPA a estar en el aire es su tiempo de vida media: 4h. Mientras que en otros medios este tiempo de vida media es superior: 4.5 días en agua y 300 días en el suelo [66]. Hoy en día las investigaciones acerca del BPA en el aire son limitadas [67], ya que muchos estudios se centran en el análisis de efluentes y aguas superficiales. Esto se debe a que el BPA es más propenso a distribuirse en los medios acuáticos y no en el aire. Pero, como el BPA tiene cierta tendencia a unirse a partículas, se le presta especial atención en ambientes interiores, ya que en estos escenarios la presencia de polvo es mayor. Aun así, faltan informes acerca de los niveles de bisfenol en sedimentos, suelos y aire [58].

En cuanto a procedimientos empleados en PM, las extracciones asistidas por ultrasonidos, extracción acelerada y presurizada [67] son las más empleadas para estos compuestos. En cuanto a la determinación instrumental, tanto la cromatografía de gases (GC) como la de líquidos (LC), ambas acopladas a espectrometría de masas (MS), se han empleado en diversos estudios [68]. Aunque con la GC/MS se obtiene buena sensibilidad, ésta podría ser mejorada incluyendo un paso adicional de derivatización (para incrementar sus volatilidades), a pesar de que implicaría un aumento considerable del tiempo de análisis [69].

Por último, los bisfenoles que se estudian en el presente trabajo son los que aparecen en la Tabla 5, junto con sus estructuras.

Tabla 5. Bisfenoles considerados en el presente estudio.

Nombre (abreviatura)	Estructura ^a	Nombre (abreviatura)	Estructura ^a
Bisfenol A (BPA)		Bisfenol F (BPF)	

Estructuras obtenidas de ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>).

1.3. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masa

La separación de los diferentes compuestos tuvo lugar empleando un análisis mediante cromatografía de gases acoplada con espectroscopía de masas en tándem (GC-MS/MS). La cromatografía de gases (GC) es un método óptimo para la separación de compuestos que sean volátiles y térmicamente estables; puede emplearse para un elevado número de sustancias orgánicas, organometálicas e incluso para gases, pero su gran limitación es la estabilidad térmica de los componentes de la mezcla o de la propia matriz de la muestra [70]. Por tanto, como los compuestos bajo estudio poseen temperaturas de volatilización bajas, la GC es adecuada para ellos.

Esta técnica consiste en la inyección de una pequeña cantidad de muestra en un sistema, el cual está conectado a una columna cromatográfica (donde por ambas zonas se está haciendo pasar un flujo de gas inerte y se controla la temperatura). En la columna sucederá la separación de los analitos mediante las diferentes

afinidades de éstos por la composición de ella. Básicamente, lo que sucede es que la muestra es introducida en el sistema cromatográfico mediante el inyector, los analitos se volatilizan y son llevados hacia la columna con la ayuda del gas portador (gas inerte). Una vez aquí los analitos migran a distintas velocidades dependiendo de varios factores: volatilidad, temperatura de la columna e interacciones con la fase estacionaria (fase que recubre la columna). Una vez que los analitos la atraviesan, entran en el detector (a temperatura controlada) y se genera una señal, la cual se registra.

El inyector que se ha usado en este estudio es un inyector con programa de temperatura (PTV) que permite trabajar con volúmenes grandes de inyección (10-25 μL), eliminando parte del disolvente. Permite realizar un aumento controlado de la temperatura durante el proceso de inyección, por lo que tiene ciertas ventajas frente a los inyectores convencionales split y splitless, los cuales no son capaces de inyectar volúmenes tan grandes de muestra (split: 0.1-1 μL y splitless: 1-5 μL) debido a que trabajan a una única temperatura de evaporación. Como resultado del uso del PTV, hay una mayor sensibilidad, ya que, al aumentar el volumen de inyección, también aumenta la intensidad de los picos (aumenta la cantidad de analitos en el sistema).

Una vez los compuestos son separados en la columna cromatográfica, la detección de éstos se lleva a cabo por medio del acoplamiento al cromatógrafo de gases de un sistema en tándem de espectrometría de masas. Esta técnica instrumental de análisis es de alta sensibilidad y se basa en la fragmentación e ionización de los analitos, por tanto, éstos son ionizados para así obtener iones en fase gaseosa [71]. Esto sucede gracias a una fuente de ionización en la cual las moléculas entrantes son bombardeadas con electrones (impacto electrónico, IE) o con otras moléculas que han sido previamente ionizadas (ionización química). Los iones que se generan son introducidos en el analizador, donde el más común es el triple cuadrupolo. En el presente trabajo se empleó IE, cargando a los iones a 70 eV. A continuación, éstos entran en el analizador de masas y llegan al primer cuadrupolo (Q1), dónde se seleccionan únicamente los iones de una relación masa/carga (m/z) específica. Estos iones se conocen como ion precursor o ion padre. Una vez que se han seleccionado aquellos iones con

una determinada m/z , éstos llegan al segundo cuadrupolo (Q2), el cual se emplea como celda de colisión para fragmentar los iones precursores que salen de Q1 y generar lo que se conoce como iones producto. Los fragmentos iónicos son generados mediante la colisión con moléculas de nitrógeno. Y, finalmente, estos últimos llegan al tercer y último cuadrupolo (Q3), el cual también actúa como seleccionador de iones de una determinada m/z (al igual que el Q1). Estos iones se conocen como iones hijo.

El uso del analizador de masas de triple cuadrupolo permite el acoplamiento en tándem de la espectrometría de masas que, junto al uso del modo de operación SRM, hacen que el método obtenga una mayor sensibilidad y selectividad [72]. Una vez salidos del analizador, los fragmentos de los analitos son separados y se hace un registro de los iones producidos según su relación m/z . Estos iones llegan al detector y producen una señal eléctrica, la cual es ampliada, procesada y registrada en un ordenador, lo que da lugar a un espectro de masas [71].

Como ya se ha mencionado anteriormente, la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas es una técnica adecuada para los contaminantes bajo estudio, ya que se trata de compuestos con bajas volatilidades. Por ejemplo, la propia USEPA publicó el Método TO-13A, en el cual se emplea GC/MS para la determinación de los PAHs en muestras de aire ambiente [73]. Por otra parte, los siguientes estudios también emplean esta misma técnica para la determinación de PAHs, el primero en muestras de aire marino y el segundo en muestras de particulado atmosférico urbano [74,75]. Para el caso de los ftalatos también es adecuado emplear GC/MS, así lo realizan en los siguientes estudios [28,33], así como para los OPFRs [42,76] y fragancias [77,78]. Y, por último, para el caso de los bisfenoles también es adecuado emplear GC/MS [79], aunque en [80], a pesar de que se emplea LC/MS, también se trata de una muy buena técnica que cada vez es más popular en este ámbito

Por último, las transiciones que se tuvieron en cuenta para identificar y cuantificar los contaminantes bajo estudio y que dan buenas condiciones de selectividad y sensibilidad para los compuestos deseados, fueron previamente estudiadas por el grupo de investigación QANAP [81].

2. Objetivos

El presente trabajo se centra en estudiar la presencia de contaminantes orgánicos emergentes y prioritarios (pertenecientes a las siguientes familias: hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), ftalatos (PAEs), compuestos organofosforados utilizados como retardantes de llama (OPFRs), almizcles sintéticos (SMCs) y bisfenoles) en muestras de material particulado atmosférico recogido en una zona urbana de A Coruña mediante la aplicación de una metodología analítica previamente validada, basada en extracción sólido-líquido asistida por ultrasonidos + vórtex (UASE + vórtex), seguidos de un *clean-up* mediante extracción dispersiva en fase sólida (d-SPE) asistida por vórtex y un paso final de determinación mediante inyección con vaporización a temperatura programada– cromatografía de gases–espectrometría de masas en tándem (PTV–GC–MS/MS).

Como objetivo secundario, se realiza un estudio preliminar de la distribución de los compuestos bajo estudio en las fracciones fina ($PM_{2.5}$) y gruesa (PM_{10}) del material particulado, las cuales fueron recogidas simultáneamente. Además, se completa la validación de la metodología empleada mediante el análisis de un material de referencia (CZ100, polvo urbano similar a PM_{10}).

3. Materiales y métodos

3.1. Material empleado

En este trabajo se han analizado 5 familias de compuestos: PAHs, OPFRs, PAEs, SMCs y bisfenoles, cuyas abreviaturas y estructuras se encuentran en la Tabla 1, Tabla 2, Tabla 3, Tabla 4 y Tabla 5. Además, se han usado una serie de compuestos como surrogados (S) y patrones internos (IS), de los cuales se puede ver más información en el artículo de referencia [81].

Las soluciones estándar de OPFRs y bisfenoles fueron preparadas en acetato de etilo a partir de los productos sólidos correspondientes, obteniendo una concentración final de dicha disolución de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$, aproximadamente [81]. Y, por otra parte, las soluciones estándar de PAHs, PAEs y SMCs son preparadas también en acetato de etilo a partir de disoluciones comerciales [81]. Además, todas estas disoluciones estándar se almacenan en viales de vidrio ámbar en la nevera a 4°C y, antes de su uso, se deben sonicar durante 2 minutos.

Los disolventes empleados durante todo el procedimiento son el acetato de etilo LiChrosolv® y el hexano SupraSolv®, ambos adquiridos en Merck-Millipore (Darmstadt, Alemania). Mientras que la Acetona Romil-SpS™ (Solvente Super Puro) fue adquirida en Romil (Cambridge, UK). El Florisil® (rango de tamaños de partícula 149-250 μm) fue usado como adsorbente para la etapa de purificación (*clean-up*) y fue adquirido en Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EE. UU.). Para lavar el adsorbente, se sonicó con una mezcla de hexano:acetona (1:1) durante 1 hora y fue activado posteriormente en una estufa a 130°C durante toda la noche (aproximadamente unas 12 horas) [82]. Además, también se usa una micropipeta digital con jeringa de vidrio eVol® XR, SGE (Melbourne, Australia) con el fin de evitar posibles contaminaciones debido al uso de puntas de pipeta de plástico.

El patrón interno (PI), antes de su uso es sometido a una sonicación durante, aproximadamente, 2 minutos, ya que se almacena en la nevera (a 4°C).

El mix de surrogados (MultiS), en acetato de etilo, está compuesto por una mezcla de surrogados de PAHs [D-PAHs: naftatelo d8 (Naph-d8), acenaftileno d8 (Acy-d8), fenantreno d10 (Phe-d10), fluoranteno d10 (Ft-d10), pireno d10

(Pyr-d10), benzo(a)pireno d12 (BaP-d12), Benzo(g,h,i)perileno d12 (BghiP-d12), benzo(e)pireno d12 (BeP-d12) y criseno d12 (Chry-d12)], OPFRs [D-OPFRs: trietil fosfato d15 (TEP-d15), tri-n-butyl fosfonato d27 (TnBP-d27) y trifenil fosfato (TPhP-d15)], PAEs (benzoato de bencilo, BzB), fragancias (tonalide-d3 y musk xylene-d15) y bisfenoles (BPA-d16). Y el mix de patrón interno está compuesto por antraceno d10 (Ant-d10) y dibenzo(a,h)antraceno d14 (DBahA-d14) de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ en acetato de etilo.

Otros materiales que se han usado son: sacabocados de acero, Selecta (Barcelona, España); tubos de centrifuga de vidrio de 50 mL; pipetas Pasteur de vidrio; balanza granataria GRAM modelo SV-510ix, de precisión $\pm 0,001\text{g}$ (Barcelona, España); centrifuga Eppendorf 5804 (Madrid, España); vórtex VXR basic Vibrax IKA (Staufen, Alemania); filtros de jeringa CLARIFY de 0.2 μm y 25 mm de diámetro (Phenomenex, Torrance, CA, EE. UU.); rotavapor Büchi R-3000 equipado con un baño de calentamiento Büchi B-431 y bomba de vacío Büchi 210 (Büchi Labortechnik AG, Flawil, Suíza); cromatógrafo de gases PTV-GC-MS/MS: Thermo-Finnigan (Waltham, MA, EE. UU.) equipado con un automuestreador Triplus, inyector de tipo PTV Silcosteel® con 2 mm de diámetro y acoplado con un espectrómetro de masas con analizador tipo cuadrupolo (TSQ Quantum XLS); columna DBXLB 60 m x 0.25 m, 0.25 μm de espesor de partícula (J&W Scientific, Folsom, CA, EE. UU.); y baño de ultrasonidos, J. P. Selecta (Barcelona, España).

3.2. Descripción del área de estudio

Las muestras de $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} fueron recogidas durante el año 2021 en una zona urbana de la ciudad de A Coruña. Dicha ciudad está situada en la costa atlántica, al noroeste de la de la Península Ibérica (Galicia, España). Como puede verse en la Figura 1, la estación está situada dentro del recinto del C.I.F.P. Ánxel Casal de Monte Alto (43° 38' 28" N 8° 40' 92" W), al lado de la Torre de Hércules y del paseo marítimo de la ciudad de A Coruña.



Figura 1. Ubicación del punto de muestreo (Google Maps).

Esta estación pertenece a La Rede de Calidade do Aire de Galicia, la cual está compuesta por varias estaciones y está gestionada y mantenida por la Xunta de Galicia (MeteoGalicia). En 2021 hubo 12 estaciones operativas de la red de la Xunta de Galicia [83], donde la estación de medida donde se realizó el muestreo forma parte de dicha red de calidad del aire.

Cabe destacar que la estación con la que se ha realizado el muestreo está equipada con diferentes analizadores, estación de meteorología y dispone de un panel de información de los datos horarios a tiempo real. Además, se trata de una estación de fondo y de tipo de área suburbana, por lo que el objetivo de la medición es la protección de la salud de las personas y de la vegetación [83].



Figura 2. Estación de la Torre de Hércules (MeteoGalicia).

La estación cuenta con analizadores para medir diferentes contaminantes (SO_2 , NO_x , NO_2 , NO , CO , PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y O_3), para los cuales se emplean diferentes

técnicas de análisis. Para la toma y medida de las muestras, en las cuales se quiere medir la concentración de los contaminantes de interés en el presente estudio (PM_{10} y $PM_{2.5}$), se sigue el Real Decreto 39/2017, el cual establece que el método de referencia para la toma de muestras y la medición del material particulado es el que se describe en la Norma UNE-EN 12341:2015 [18]. Además, como se está empleando un sistema automático de medida, el cual proporciona datos a tiempo real, es necesario instaurar una función de corrección respecto al método de referencia. Esto se consigue llevando a cabo una serie de indicaciones que se establecen en la Norma UNE-EN 16450:2017 [84], entre otras normas [83], pero esto no influye sobre el PM, ya que éste no se mide a tiempo real.

Por último, como la estación de muestreo se encuentra muy próxima al mar, concretamente al Océano Atlántico, hay que tener en cuenta que mares y océanos son fuentes generadoras de aerosoles marinos, llegando a representar en algunas zonas costera hasta el 80% de las partículas en suspensión. Este aerosol está formado fundamentalmente por sal, la cual los fuertes vientos lanzan al aire [83].

3.3. Muestreo

El muestreo consiste, básicamente, en filtrar el aire ambiente a través de un cabezal, el cual es diferente para las partículas de PM_{10} y $PM_{2.5}$, y posteriormente estas partículas quedan retenidas en un filtro de cuarzo. En cuanto a las muestras de PM_{10} , éstas fueron recolectadas empleando un muestreador de alto volumen DIGITEL DHA-80 (Hegnau, Suiza), provisto de un separador de partículas de corte de 10 μm de diámetro y microfiltros de fibra de cuarzo. Además, tanto para PM_{10} como para $PM_{2.5}$ el muestreo se realizó de acuerdo con la Norma UNE-EN 12341:2015 [18].

Las muestras fueron tomadas usando filtros de cuarzo de Ahlstrom Munksjö MK360 (Falun, Suecia), de 15 cm de diámetro durante los meses de febrero a noviembre de 2021. Además, el flujo de aire que se hizo pasar a través de los filtros fue de 30 $m^3 h^{-1}$ durante 24 horas. Antes y después del muestreo, los filtros fueron acondicionados a $(20 \pm 1) ^\circ C$ y a una humedad relativa del $(50 \pm 5) \%$ durante 48 horas. La masa de los filtros fue determinada haciendo uso de una

microbalanza y, tanto el muestreo como la determinación de la masa de estos filtros, fueron llevados a cabo de acuerdo con la norma EN 12341:2015 [18,85]. Por último, una vez realizado el muestreo y conocida la masa de los filtros, éstos fueron almacenados en el congelador a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su posterior análisis.

Debido a que el muestreador empleado posee dos cabezales, se recogieron muestras diarias simultáneas de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$. De todas las muestras recogidas durante la campaña, se realizaron muestras compuestas mensuales. Para ello, con ayuda de un sacabocados de 0.8 cm de diámetro, se toman 1 porción de cada día de cada mes, sumando un total de 30 porciones para cada mes (para aquellos casos en los que no había 30 filtros muestreados, se repitió alguna muestra diaria para mantener el número total de filtros). En total, se prepararon 10 muestras compuestas para PM_{10} y 10 muestras para $\text{PM}_{2.5}$, para cada mes de muestreo. Por otra parte, también se llevó a cabo el análisis de blancos de campo, los cuales se dejaron en el interior del muestreador (sin recolectar PM) durante las 24 horas de duración del muestreo, para así controlar los niveles de fondo de la toma de muestra. Se realizaron un total de 4 blancos de campo para PM_{10} y otros 4 blancos de campo para $\text{PM}_{2.5}$.

También, se llevó a cabo el análisis de blancos de filtro, es decir, se tomaron 30 trozos de filtros directamente del paquete comercial (iguales a los usados para el muestreo del material particulado), analizando un total de 11 blancos de filtro.

3.4. Procedimiento de extracción

Cada muestra compuesta mensual (30 porciones de filtro muestreado) se trasvasa a un tubo de centrifuga de 50 mL, y seguidamente se añaden 15 μL del mix de surrogados (composición detallada en la sección 3.1) y 20 mL de una mezcla hexano:acetona (1:1). Se cierran los tubos con sus respectivas tapas, se introducen en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos y, una vez acabada esta sonicación, los tubos son llevados al vórtex durante 1 minuto. Esto se realiza un total de 3 veces, es decir, los tubos de centrifuga que contienen las muestras mensuales son sometidos a un total de 3 ciclos. En el caso de los materiales de referencia que se emplean, posteriormente a estos 3 ciclos, los tubos son sometidos a una centrifugación a 3000 rpm durante 5 minutos.

Una vez concluidos los 3 ciclos de extracción, la fase líquida de los tubos de centrifuga es transferida, con la ayuda de pipetas Pasteur de vidrio e intentando coger la menor cantidad de fase sólida, a unos nuevos tubos de centrifuga que contienen 1 g de Florisil® lavado. Los tubos que contienen los restos sólidos de los filtros donde se llevó a cabo la extracción son lavados con 5 mL de una mezcla de hexano:acetona (1:1), intentando limpiar las paredes del tubo. Luego, dicha cantidad se vuelve a traspasar a los tubos con el Florisil®. Una vez realizado esto, los tubos con el Florisil® se someten a un vórtex de 5 minutos y se centrifugan a 2500 rpm durante 5 minutos.

Se toma el líquido de los tubos con sus correspondientes pipetas Pasteur y se filtran a través de un conjunto de jeringa + filtro de Nylon (Clarify, 0.2 µm de tamaño de poro y 25 mm de diámetro). Dicho conjunto de jeringa + filtro fue lavado previamente con una mezcla de hexano:acetona (1:1). El líquido que se filtra es recogido sobre un matraz de fondo redondo de 50 mL. Se lava el tubo donde ha tenido lugar la purificación (tubo de centrifuga con el Florisil®) con 5 mL de hexano:acetona (1:1), se introducen en sus correspondientes conjuntos de jeringa + filtro (lavando también las paredes) y se recogen en su correspondiente matraz de fondo redondo. A continuación, se evapora el disolvente hasta aproximadamente 0.5 mL mediante el uso de un rotavapor a 475 mbar y a una temperatura de 35°C, y, posteriormente, se trasvasa a un vial de cromatografía de 2 mL (con ayuda de su correspondiente pipeta Pasteur de vidrio). Las paredes del balón son lavadas con hexano:acetona (1:1), tomando una cantidad de disolvente de aproximadamente 1 mL para no superar la capacidad de los viales de cromatografía, transfiriéndose al vial correspondiente. Posteriormente, el contenido de los viales es sometido a una evaporación a sequedad en corriente de N₂. Por último, se añaden 300 µL disolución de patrones internos (ver sección 3.1), ya en acetato de etilo (disolvente de inyección en el sistema cromatográfico). Añadida dicha cantidad de patrón interno, los viales son sometidos a una sonicación durante 3 minutos y, posteriormente, se pasa el contenido de éstos a un inserto que se introduce de nuevo en el mismo vial. El volumen es tomado con la pipeta Pasteur correspondiente, y se limpian las paredes del vial cogiendo y soltando el líquido (favoreciendo, además, su homogeneización).

En la Figura 3 se muestra un esquema del proceso de tratamiento de la muestra que se acaba de exponer.

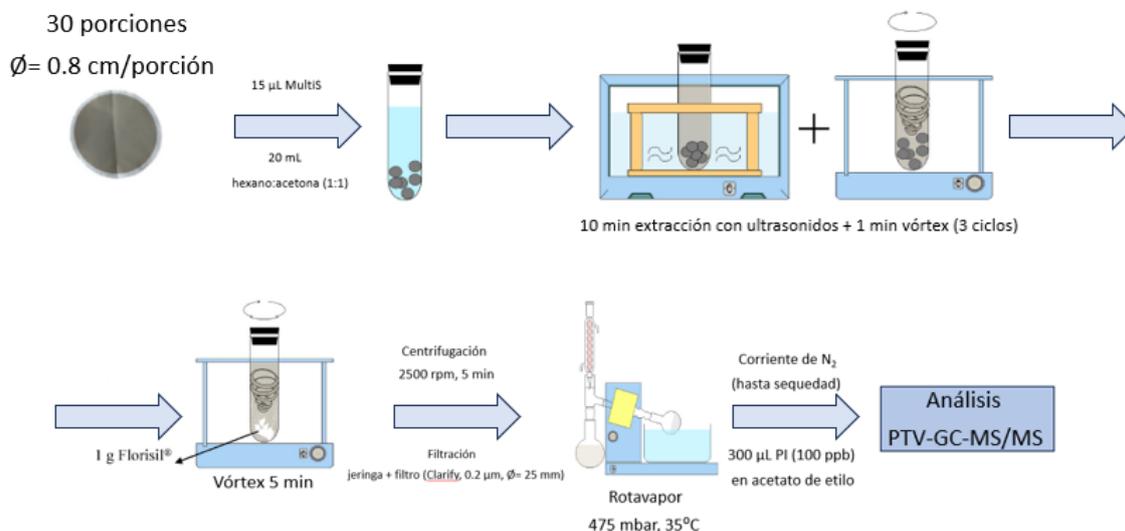


Figura 3. Esquema del tratamiento de las muestras de PM_{10} y $PM_{2.5}$. Imagen modificada a partir de la original, obtenida de [85].

3.5. Instrumento de medida

El equipo usado para el análisis de las muestras es un equipo de cromatografía de gases con temperatura programada de vaporización y espectrómetro de masas en tándem (PTV-GC-MS/MS), que consta de un cromatógrafo Thermo Finnigan (Waltham, MA, EE.UU.) Trace GC, el cual está equipado con un automuestreador Triplus, un inyector con vaporización a temperatura programada (PTV) y un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (TSQ Quantum XLS, Waltham, MA, USA). La separación de los analitos se llevó a cabo con el uso de una columna DB-XLB con las siguientes medidas: 60 m x 0.25 mm y un espesor de partícula de 0.25 µm (J&W Scientific, Folsom, CA, EE. UU.). Dentro del inyector PTV, se empleó un liner (cilindro en donde se vaporiza el líquido inyectado) Silcosteel® vacío con 2 mm de diámetro interior Thermo Finnigan, Waltham, MA, EE. UU.). Por otra parte, como gas portador se utilizó helio 99.9999% con un caudal constante de 1.2 mL min⁻¹; y como gas de colisión se utilizó argón 99.9992% en el modo de operación de monitoreo de reacción múltiple (MRM), como gas de colisión para la segunda fragmentación) [81].

El volumen que se inyectó de cada muestra fue de 8 µL, y el programa del inyector fue en modo splitless PTV con un flujo split de 30 mL min⁻¹ y 3 minutos

de tiempo splitless. El programa de temperaturas para el inyector es el que se describe a continuación:

1. Comienza a 80°C.
2. Se calienta a 1°C s⁻¹ hasta los 300°C, y esta temperatura se mantiene durante 5 minutos (para la fase de transferencia de las muestras a la columna cromatográfica).
3. A continuación, como etapa de limpieza después de cada inyección, se eleva la temperatura hasta los 320°C durante 14.5 minutos, y se mantiene durante 12.5 minutos con un flujo de 70 mL min⁻¹.

Además, en cada tanda de muestras que se analizó se introdujo un blanco de campo y, en algunas tandas, un blanco de reactivos. De esta forma, se puede comprobar si hay contaminaciones durante el procedimiento al que fueron sometidas las muestras (en el caso de blancos de procedimiento), y durante todo el procedimiento, incluyendo el muestreo (en el caso de los blancos de campo).

Por otra parte, el programa de temperaturas del horno del cromatógrafo de gases se muestra a continuación, durando un total de 83 minutos por inyección:

1. Se comienza a una temperatura de 80°C, mantenida durante 3 minutos.
2. Se aumenta la temperatura en 40°C min⁻¹ hasta llegar a los 110°C, y se mantiene esta última durante 2 minutos.
3. Se realiza otro aumento de la temperatura en 2.5°C min⁻¹ hasta alcanzar los 200°C, manteniendo esta temperatura durante 3 minutos.
4. Finalmente, se vuelve a aumentar la temperatura del horno a 310°C en 3°C min⁻¹, manteniendo ésta durante 15 minutos.

Como se comentó anteriormente, el detector empleado para los analitos de interés es un espectrómetro de masas (MS) con triple cuadrupolo, operando en modo MRM. Las temperaturas de la línea de transferencia y de la fuente de iones se fijaron en 300°C y 250°C, respectivamente; mientras que las transiciones de m/z precursor a m/z producto fueron optimizadas para cada compuesto previamente, estando detalladas en el artículo de desarrollo del procedimiento empleado [81].

3.6. Cuantificación y características analíticas del método

El procesador de datos empleado fue el programa Xcalibur 2.1 (Thermo Finnigan, Waltham, MA, EE. UU.), el cual sirvió para integrar los picos obtenidos para cada uno de los compuestos en sus transiciones correspondientes. Como método de cuantificación, se emplearon los factores de respuesta relativos (RRFs, *Relative Response Factors*). Un RRF es la respuesta de una determinada sustancia respecto a otra de concentración conocida, que se conoce como surrogado. Los surrogados son sustancias que se añaden antes de iniciar el procedimiento analítico, de forma que se verán afectados de la misma forma que los analitos que se quieren determinar, permitiendo compensar pérdidas de éstos durante el proceso de obtención del extracto final, así como variaciones en la determinación instrumental. Deben de ser sustancias que presenten un comportamiento similar al analito que se quiere determinar, y se debe utilizar en una concentración que se encuentre en el orden del valor esperado en las muestras. En este procedimiento se usan un total de 18 surrogados, siendo la mayoría de ellos compuestos deuterados (que no existen en la naturaleza, por lo que no deberían estar presentes en las muestras) pertenecientes a los compuestos de cada una de las familias bajo estudio (excepto el BzB) [81]. Los RRF son específicos para cada analito, cada subrogado y para las condiciones experimentales empleadas. Para calcularlos, se mantiene una concentración fija de surrogado (en este caso $50 \mu\text{g L}^{-1}$, referido al volumen final de $300 \mu\text{L}$) en todos los puntos del calibrado. Una vez integradas las áreas de los compuestos de interés y de los surrogados en cada nivel de concentración del calibrado, se calcula un RRF para cada compuesto (excepto para el blanco de calibrado) según la fórmula:

$$RRF = \frac{A_{\text{compuesto}} \times [\text{surrogado}]}{A_{\text{surrogado}} \times [\text{compuesto}]}$$

Donde: $A_{\text{compuesto}}$ es el área del compuesto del que se desea calcular el RRF; $[\text{surrogado}]$ es la concentración del surrogado correspondiente al compuesto del que se desea calcular su RRF; $A_{\text{surrogado}}$ es el área del surrogado en cuestión; y $[\text{compuesto}]$ es la concentración del compuesto del que se desea calcular su RRF.

Posteriormente, se hace el promedio de los RRF obtenidos (\overline{RRF}) para el BaP en el rango de concentración lineal y se calcula su coeficiente de variación ($CV=(SD/\overline{RRF})\cdot 100$). Generalmente, se permiten coeficientes de variación <20%, al tratarse de la calibración.

Para calcular las concentraciones de los compuestos en los ensayos, se emplea la siguiente fórmula:

$$[BaP] = \frac{A_{BaP \text{ en muestra}} \cdot \prod_{Ant d-10}}{A_{Ant d-10 \text{ en muestra}} \cdot \overline{RRF}_{BaP}}$$

En el caso de los blancos, hay que calcular la concentración previamente usando esta fórmula, y posteriormente, se restaría la concentración obtenida a la concentración obtenida para las muestras.

Además, el control del procedimiento analítico (englobando la etapa de extracción y el análisis cromatográfico) se llevó a cabo mediante el cálculo de las recuperaciones de los surrogados empleados en el proceso. Estas recuperaciones se calcularon haciendo uso de RRF con respecto a los patrones internos añadidos antes de la determinación instrumental (para así tener en cuenta la deriva instrumental). Las transiciones empleadas de MS-MS, así como los surrogados y patrones internos empleados para cada compuesto, fueron previamente optimizados [81]. Se consideraron aceptables aquellas recuperaciones de los surrogados que se encontrasen en el intervalo de 50-120% (según la norma EN 15549:2008 [86]). Si en algún caso esto no ocurre se procede a la verificación de los picos cromatográficos e incluso a la repetición de la extracción si fuese necesario.

Las características analíticas de la metodología empleada, en base a la linealidad, límites de cuantificación y de detección (LOQs y LODs), recuperaciones analíticas, precisión inter-día y el cálculo de la incertidumbre expandida (U_{exp}) son detalladas en el trabajo publicado [81], pero haciendo un breve resumen de estos parámetros se puede decir que los coeficientes de correlación de los gráficos de calibración (R^2) fueron $R^2 > 0.9942$ para todos los compuestos que se han estudiado. Además, para el LOD y el LOQ los valores oscilaron entre 0.69 pg m^{-3} (BeP)- 1130 pg m^{-3} (DBP), y 1.2 pg m^{-3} (BeP)- 1790

pg m⁻³ (DBP), respectivamente. Las recuperaciones analíticas con resultados exitosos fueron 83% (FI)- 122% (n-pentil-isopentilo ftalato, NPiPP), considerando niveles de adición de 50 µg L⁻¹ y 200 µg L⁻¹. Y, por último, los valores de precisión entre días (con desviaciones estándar relativas, RSDs < 20%) fueron conseguidas para la mayoría de los compuestos, con una Uexp < 36%.

3.7. Tratamiento estadístico de los datos

La presencia de los compuestos asociado a las fracciones gruesa (PM_{10-2.5}) y fina (PM_{2.5}) en el área de estudio se va a evaluar empleando tests estadísticos para así comparar los promedios anuales de los compuestos estudiados en ambas fracciones granulométricas. Se van a incluir en el análisis estadístico aquellos compuestos que puedan ser cuantificados en al menos el 25% de las muestras, y, para aquellos compuestos que posean concentraciones <LOQ, estos valores se aproximarán al LOQ/2 para realizar el cálculo de los promedios. Todos los procedimientos estadísticos son llevados a cabo usando la versión IBM SPSS Statistics 28.0.1.0 (IBM Corporation, NY, USA).

4. Resultados y discusión

4.1. Concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5}

Las concentraciones diarias (en $\mu\text{g m}^{-3}$) promedio de cada mes, junto a su desviación típica (SD) correspondiente, se encuentran en la Tabla 6, tanto para las muestras de PM₁₀ como para las de PM_{2.5}.

Tabla 6. Promedios y desviaciones típicas mensuales de las muestras de PM_{2.5} y PM₁₀.

		Promedio \pm SD ($\mu\text{g m}^{-3}$)			Promedio \pm SD ($\mu\text{g m}^{-3}$)
FEBRERO	PM _{2.5}	10.1 \pm 4.7	JULIO	PM _{2.5}	11.1 \pm 3.3
	PM ₁₀	25.4 \pm 10.9		PM ₁₀	25.1 \pm 19.7
MARZO	PM _{2.5}	19.0 \pm 14.1	AGOSTO	PM _{2.5}	10.5 \pm 3.6
	PM ₁₀	41.5 \pm 37.3		PM ₁₀	21.5 \pm 7.2
ABRIL	PM _{2.5}	15.3 \pm 9.0	SEPTIEMBRE	PM _{2.5}	14.0 \pm 4.1
	PM ₁₀	29.3 \pm 18.1		PM ₁₀	28.9 \pm 15.6
MAYO	PM _{2.5}	12.2 \pm 3.9	OCTUBRE	PM _{2.5}	14.5 \pm 6.0
	PM ₁₀	25.6 \pm 10.0		PM ₁₀	26.0 \pm 12.5
JUNIO	PM _{2.5}	13.0 \pm 3.2	NOVIEMBRE	PM _{2.5}	36.4 \pm 45.9
	PM ₁₀	27.3 \pm 8.2		PM ₁₀	39.7 \pm 24.3

A la vista de los datos mostrados (Tabla 6) se podrían diferenciar 2 grupos para las muestras de PM_{2.5}:

1.- Febrero, abril, mayo, junio, julio, agosto, septiembre y octubre: estos meses comprenden unas concentraciones medias (Tabla 6) de 10.1 a 15.3 $\mu\text{g m}^{-3}$ (febrero y abril, respectivamente). Las concentraciones diarias no varían en exceso, habiendo algún dato que se aleja de la media mensual. Además, las SD (Tabla 6) oscilan, más o menos, en la misma proporción en función del valor de la concentración correspondiente.

2.- Marzo y noviembre: dentro del mes, poseen concentraciones diarias muy diferentes. Para marzo los valores van desde 9 a 68 $\mu\text{g m}^{-3}$, y para noviembre de 7 a 195 $\mu\text{g m}^{-3}$. Como consecuencia de estas grandes diferencias, hay una elevada dispersión de los datos, incluso en el mes de noviembre llegando a superar la desviación estándar a la concentración de PM_{2.5} (Tabla 6).

Y para las muestras de PM₁₀ se pueden diferenciar los siguientes grupos:

1.- Febrero, abril mayo y octubre: las concentraciones diarias en estos meses no son muy dispares, es decir, el rango de concentraciones en el que oscila el PM₁₀ en cada uno de ellos no es muy amplio. En cuanto a sus concentraciones mensuales (Tabla 6), éstas van desde 25.4 (febrero) a 29.3 (abril) $\mu\text{g m}^{-3}$, por lo que estos meses poseen concentraciones mensuales muy parecidas.

2.- Marzo y noviembre: dentro del mes, poseen concentraciones diarias muy diferentes. Para marzo los valores van desde 13 a 179 $\mu\text{g m}^{-3}$, y para noviembre de 11 a 117 $\mu\text{g m}^{-3}$. Por tanto, sus concentraciones mensuales y su SD son elevadas, además de poseer valores bastante próximos (Tabla 6).

3.- Junio, julio, agosto y septiembre: las concentraciones diarias de PM₁₀ no varían mucho dentro de cada mes, aunque sí es cierto que hay días cuyos valores son bastante elevados. En cuanto a sus concentraciones mensuales (Tabla 6), éstas van desde 10.5 a 14.0 $\mu\text{g m}^{-3}$ (agosto y septiembre, respectivamente). Como se puede observar, sus concentraciones no difieren demasiado y, además, los valores de sus SD no son excesivamente altos.

Por otra parte, como era de esperar, las concentraciones de PM₁₀ son más elevadas que las de PM_{2.5}, ya que en la fracción gruesa (PM₁₀) hay partículas que son más grandes y pesadas que en la fracción fina (PM_{2.5}). Además, la estación de la Torre de Hércules está situada muy próxima al mar y, por esta misma razón, la influencia de partículas compuestas principalmente por aerosol marino es muy elevada, como se ha informado en un estudio realizado en la misma zona [87], especialmente durante la época fría (septiembre – marzo) en comparación con la cálida (abril – septiembre) debido a las condiciones meteorológicas como las elevadas ráfagas de viento, que favorece el transporte de estas partículas. Estos datos concuerdan con lo expuesto anteriormente, ya que, para el caso del PM_{2.5}, en los meses cálidos (citados en el punto uno, y excluyendo a febrero) presentaron unas concentraciones inferiores de PM, mientras que en los meses fríos las concentraciones fueron mucho más elevadas y dispares entre sí. Y prácticamente lo mismo sucede con el PM₁₀.

A pesar de haber analizado muestras compuestas (se tendría que comprobar su representatividad), se calculan las medias anuales de PM₁₀ y PM_{2.5} (Tabla 7) para poder comparar los datos obtenidos calculados a partir de las muestras diarias con los límites anuales establecidos en la normativa vigente a nivel europeo (Directiva Europea 2008/50/CE [11]). Por otra parte, en 2021, la OMS (Organización Mundial de la Salud) propuso unos límites de concentración más estrictos [13], basándose en la evidencia científica hasta la fecha, para así preservar la salud humana. Estas concentraciones anuales de PM_{2.5} y PM₁₀ se muestran en la Tabla 8, junto con las concentraciones diarias (las cuales se muestran a modo informativo al no poder compararse con los valores obtenidos).

Tabla 7. Media y desviación estándar anual para las dos fracciones de material particulado muestreado.

	Promedio anual ($\mu\text{g m}^{-3}$)	SD anual ($\mu\text{g m}^{-3}$)
PM_{2.5}	15.6	9.8
PM₁₀	29.0	16.4

Tabla 8. Valores límite de concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} establecidos en la Directiva 2008/50/CE vigente y los recomendados por la OMS [11,13].

Fracción PM	Marco de referencia	Periodo considerado	Valor límite ($\mu\text{g m}^{-3}$)
PM _{2.5}	Directiva	Anual	25
	OMS	Anual	5
		24 h	15
PM ₁₀	Directiva	Diario	50 ^a
	OMS	Anual	40
		24 h	45

^a El valor no podrá ser superado más de 35 veces por año

Por tanto, comparando los valores establecidos en los marcos de referencia para las dos fracciones de PM bajo estudio (Tabla 8) con los valores obtenidos (Tabla 7), se puede observar que tanto la concentración de PM₁₀ como la concentración de PM_{2.5} de las muestras analizadas no superan las concentraciones límites que establece la Directiva Europea 2008/50/CE [11]. Sin embargo, comparando con los valores anuales recomendados por la OMS [13], la concentración

muestreada de $PM_{2.5}$ es tres veces superior al valor que ésta sugiere, mientras que la concentración muestreada de PM_{10} no excede el valor establecido por la OMS.

4.2. Concentraciones de compuestos orgánicos en las muestras

A pesar de que se estudiaron un total de 50 contaminantes orgánicos en el presente trabajo, muchos de estos se encontraron en concentraciones inferiores a los límites de cuantificación en todas o en la mayoría de las muestras compuestas. Por este motivo, la discusión de los resultados se va a enfocar en aquellos compuestos que se pudieran haber cuantificado en al menos un 25 % de las muestras, siendo todos ellos pertenecientes a la familia de los PAHs, detallando las concentraciones obtenidas para los mismos en la Tabla 9.

De los contaminantes mostrados en la Tabla 9, el BaP es el único de los compuestos bajo estudio que posee un valor legislado anual en el particulado atmosférico en PM_{10} . Este valor se encuentra en la Directiva 2004/107/CE [12], la cual establece el límite anual en 1 ng m^{-3} en PM_{10} (1000 pg m^{-3}). Además, a pesar de que no haya un valor legislado específico para la fracción fina del particulado atmosférico ($PM_{2.5}$), también se toma como referencia dicho valor. A la vista de los resultados, las concentraciones anuales obtenidas para el BaP tanto en $PM_{2.5}$ como en PM_{10} están muy por debajo (en un orden de 100 veces inferior) de este valor de referencia, siendo muy similares los valores observados en ambas fracciones PM_{10} .

Tabla 9. Concentraciones ($\mu\text{g m}^{-3}$) de los contaminantes orgánicos cuantificados en las muestras, con su promedio anual y desviaciones estándar (SD).

Muestra mensual	BaA	Chry	BbF + B _J F	BkF	BeP	B(a)P	IP	BghiP
PM_{2.5}								
Febrero	4.8	5.5	26.2	<5.4	11.3	3.5	8.2	9.5
Marzo	5.8	4.8	44.1	<5.4	15.0	4.9	9.9	10.8
Abril	<2.9	<2.5	12.1	<5.4	4.6	<2.0	<5.9	5.0
Mayo	<2.9	<2.5	15.5	<5.4	5.9	<2.0	<5.9	4.9
Junio	<2.9	<2.5	<7.9	<5.4	2.4	<2.0	<5.9	<4.3
Julio	<2.9	<2.5	8.0	<5.4	3.4	<2.0	<5.9	<4.3
Agosto	<2.9	<2.5	23.8	<5.4	5.9	2.4	<5.9	4.9
Septiembre	<2.9	2.5	16.3	<5.4	5.7	2.7	<5.9	5.7
Octubre	4.8	4.0	25.5	6.0	10.5	4.9	8.6	11.4
Noviembre	4.6	3.8	63.7	8.5	14.2	7.6	11.5	12.7
Promedio	2.9	2.7	23.9	3.6	7.9	3.1	5.6	6.9
SD	1.9	1.7	18.0	2.0	4.5	2.1	3.5	3.9
PM₁₀								
Febrero	2.9	2.7	21.9	15.7	10.3	2.6	8.1	10.0
Marzo	<2.9	2.8	22.5	<5.4	9.6	3.2	10.0	11.0
Abril	<2.9	<2.5	8.5	<5.4	4.4	<2.0	<5.9	5.1
Mayo	<2.9	<2.5	10.0	<5.4	6.1	<2.0	<5.9	5.2
Junio	<2.9	<2.5	<7.9	<5.4	1.9	<2.0	<5.9	<4.3
Julio	<2.9	<2.5	<7.9	<5.4	5.4	<2.0	<5.9	4.3
Agosto	<2.9	<2.5	12.3	<5.4	6.9	<2.0	<5.9	5.4
Septiembre	<2.9	3.5	15.6	<5.4	8.8	2.6	6.0	7.5
Octubre	3.0	5.4	37.5	6.7	13.7	5.0	11.8	14.1
Noviembre	5.4	8.0	50.0	11.5	18.9	10.7	17.0	18.9
Promedio	2.1	2.9	18.6	5.3	8.6	2.9	6.8	8.4
SD	1.3	2.3	15.0	4.7	4.9	3.0	4.9	5.2

Ante la falta de estudios publicados en la zona de estudio, se hace una comparación de los valores observados en el presente estudio con datos publicados por MeteoGalicia para PAHs en PM₁₀ recogido en la estación bajo estudio durante el año 2021 [88]. A pesar de que en este informe se muestren las concentraciones diarias de algunos de estos contaminantes, se realiza un promedio anual de las concentraciones de los PAHs estudiados (Tabla 10).

Tabla 10. Medias anuales de PAHs en la fracción de PM₁₀ [89].

Media anual MeteoGalicia en PM ₁₀ (pg m ⁻³)					
BaP	BaA	BbF	BkF	DahA	IP
84.7	64.7	320	84.4	117	125

Comparando estos datos con los obtenidos durante este estudio (Tabla 9), se puede observar que las concentraciones dadas por MeteoGalicia son, aproximadamente, 30 veces superiores a los valores obtenidos. Sin embargo, cabe destacar que el límite de cuantificación reportado en el informe se establece en 50 pg m⁻³ para todos los PAHs, que es aproximadamente 10 veces más alto que los de la metodología empleada. Esto genera que los promedios anuales sean más altos al aproximar a LOQ/2 las concentraciones <LOQ (siendo la frecuencia de no cuantificados de 80 %, 90%, 48 %, 77 %, 99% y 59 % para el BaP, BaA, BbF, BkF, DBahA e IP, respectivamente). Por este motivo, los promedios van a estar notablemente afectados por esta aproximación, con lo que podrían no ser muy comparables). Por otra parte, estos promedios fueron realizados a partir de muestras diarias, por lo que las muestras mensuales realizadas en el presente trabajo podrían no ser representativas de los meses en cuestión, requiriendo mayor estudio.

4.3. Análisis de material de referencia

Como no existe un material de referencia con valores certificados para todos los compuestos que se analizan en este estudio, se analizó el material de referencia CZ100, el cual posee valores certificados y de referencia de algunos de los PAHs analizados en el presente estudio. Se comparan las concentraciones obtenidas con dichos valores de referencia y certificados aplicando el test t-Student al 95% y con 3, 4 o 5 grados de libertad (dependiendo del número de valores que se hayan utilizado para calcular el valor medio de la concentración de las muestras

bajo estudio). Como se puede ver en la Tabla 11 hay varios compuestos que su t_{exp} es superior a la t_{crit} correspondiente: Ant, BghiP, Ft y Phe, por lo que hay evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula, es decir, las concentraciones encontradas no son estadísticamente comparables con los valores de referencia correspondiente, por tanto, el método no es exacto para estos compuestos. Una causa para los “PAHs ligeros” (Ant, y Phe) podría ser la pérdida de los mismos debido a su mayor volatilidad con respecto al resto de los PAHs estudiados, como se ha observado también para el material de referencia de material particulado urbano SRM 1648a tras la aplicación de este mismo procedimiento [81]. Mientras que para el Ft y el BghiP (con pesos moleculares mayores), el proceso de extracción podría no ser suficientemente exhaustivo para extraer estos compuestos de su matriz. Aun así, sus recuperaciones analíticas serían 83.9 % y 77.6% para el Ft y BghiP, respectivamente. Para el resto de PAHs (BaA, B(a)P, BbF+BjF, BkF, Chry, DBahA, IP y Pyr), se observa una t_{exp} inferior a la t_{crit} , por lo que las concentraciones obtenidas para estos PAHs sí son estadísticamente comparables con los valores verdaderos (valores de referencia) y, por tanto, el método sí que es exacto para su cuantificación.

Por otra parte, hay una serie de compuestos de los cuales no se dispone de su correspondiente valor verdadero en el material de referencia CZ100, pero sí que se han encontrado en concentraciones superiores al LOQ. Estos valores aparecen reflejados en la Tabla 11, así como su desviación estándar (SD), su desviación estándar relativa (RSD) y el número de alícuotas con las que se llevó a cabo el promedio de la concentración (n). Se trata de 5 PAHs, 2 PAEs y 2 OPFRs. El TEHP, BBP y Bep son los que poseen los valores de concentración más elevados, siendo estos valores 2.67, 2.24 y 1.19 mg kg⁻¹, respectivamente. Sin embargo, no se ha encontrado información en la bibliografía acerca de estos compuestos para el material de referencia estudiado.

Tabla 11. Medias y valores certificados para el CZ100 de las muestras estudiadas y del certificado del material de referencia (respectivamente), desviación estándar relativa (RSD, %), número de grados de libertad (n), t-Student experimental (t_{exp}) y recuperación analítica (R, %).

Compuesto (PAH)	Valor certificado $\pm U_{exp}$ (mg kg ⁻¹)	Valor encontrado $\pm SD$ (mg kg ⁻¹)	RSD (%)	n	t_{exp}^a	R (%)
Ant	0.28 ^b	0.17 \pm 0.027	15.6	5	9.2	61.0
BaA	0.91 \pm 0.07	0.99 \pm 0.09	9.5	3	1.5	109
B(a)P	0.72 \pm 0.05	0.61 \pm 0.10	16.1	4	2.3	84.5
BbF + BjF	2.17 \pm 0.62 ^c	1.86 \pm 0.22	11.8	4	2.8	85.8
BghiP	1.76 ^b	1.36 \pm 0.03	2.3	4	25.2	77.6
BkF	0.67 \pm 0.06	0.63 \pm 0.021	3.3	3	3.1	94.5
Chry	1.61 ^b	1.48 \pm 0.17	11.2	3	1.4	91.8
DBahA	0.18 \pm 0.04	0.20 \pm 0.015	7.4	3	2.4	111
Ft	4.67 ^b	3.92 \pm 0,06	1.5	3	21.6	83.9
IP	1.07 \pm 0.10	0.99 \pm 0.06	6.5	4	2.6	92.3
Phe	2.23 ^b	1.33 \pm 0.15	11.4	4	11.8	59.8
Pyr	4.59 ^b	3.93 \pm 0.46	11.7	3	2.5	85.7
PAHs						
Ace		0.025 \pm 0.003	13.2	4		
Acy		0.077 \pm 0.015	18.9	5		
Fl		0.064 \pm 0.012	19.6	5		
BeP		1.2 \pm 0.10	8.8	6		
Ret		0.39 \pm 0.058	15.0	4		
PAEs						
BBP		2.2 \pm 0.67	29.7	4		
DOP		0.29 \pm 0.040	13.7	4		
OPFRs						
TCEP		0.16 \pm 0.028	17.6	4		
TEHP		2.7 \pm 0.49	18.4	4		

^a La t_{exp} se calcula con la siguiente expresión:

$$t_{exp} = \left| \frac{[]_{certificada} - []_{encontrada}}{SD} \right| \times \frac{\sqrt{n}}{SD}$$

donde []_{encontrada} y SD hacen referencia a la media y la desviación estándar de los valores obtenidos para las muestras del material de referencia CZ100 después de aplicar el método propuesto; mientras que []_{certificada} es la concentración certificada (o adicional) del compuestos en cuestión en el CZ100. En verde aquellas t_{exp} inferiores a la t_{crit} correspondiente, es decir, el valor encontrado y el verdadero sí son estadísticamente comparables: t_{crit} (95%, 2 colas, n-1=3) = 3.182; t_{crit} (95%, 2 colas, n-1=2) = 4.303; t_{crit} (95%, 2 colas, n-1=4) = 2.776

^b Valor adicional (de referencia). En el certificado del material de referencia no consta su U_{exp} .

^c La concentración de la suma BbF y BjF fue calculada como:

$$[BbF + BjF] = [BbF]_{certificado} + [BjF]_{certificado}$$

Y la U_{exp} también fue calculada empleando la siguiente expresión:

$$U_{exp[BbF+BjF]} = [BbF + BjF] \times \left(\frac{U_{exp BbF}}{[BbF]_{certificado}} + \frac{U_{exp BjF}}{[BjF]_{certificado}} \right)$$

Donde la U_{exp} BbF y la U_{exp} BjF son las U_{exp} para el BbF y el BjF, respectivamente.

4.4. Distribución de los compuestos entre las fracciones

Se realiza una evaluación preliminar de la posible asociación de PAHs a la fracción fina ($PM_{2.5}$) y a la fracción gruesa ($PM_{2.5-PM_{10}}$), y para ello, se realiza estudio empleando un test estadístico para comparar los promedios anuales de los compuestos estudiados en ambas fracciones de PM. Para ello, se calcula la diferencia ($PM_{2.5-PM_{10}}$) debido a que la fracción de PM_{10} ya contiene la fracción de $PM_{2.5}$, y no sería correcto aplicar el test estadístico al no tratarse de grupos independientes (porque uno de ellos ya contendría al otro). Para poder llevar a cabo esta comparación entre fracciones se hace uso del test de análisis de varianza (ANOVA). A pesar de que este test asume que las distribuciones son normales, en muestras medioambientales (como es el caso de las presentes muestras) es muy difícil tener una distribución de este tipo, pero aun así es habitualmente aplicado. El test ANOVA se aplica al 95% de nivel de confianza, donde los p-valores asociados al valor F que son inferiores a 0.05 (<0.05) son considerados estadísticamente diferentes (indicando diferencia estadística entre las medias), mientras que para que se consideren que los valores no son estadísticamente diferentes habría que alcanzar un valor de $p \geq 0.05$. En la Tabla 12 se pueden ver los valores obtenidos para cada compuesto.

Tabla 12. P-valores obtenidos mediante un test de análisis de la varianza (ANOVA) para los PAHs cuantificables en las muestras tratadas (marcados en rojo aquellos PAHs cuyo p-valor < 0.05).

BaA	Chry	BbF + BjF	BkF	BeP	B(a)P	IP	BghiP
0.027	0.075	0.004	0.922	0.001	0.016	0.029	0.003

En la tabla anterior se puede observar que para el BaA, BbF+BjF, BeP, BaP, IP, y BghiP, los p-valor asociados al estadístico F son inferiores a 0.05 (p -valor < 0.05), por lo que las masas medias para estos compuestos en las fracciones fina ($PM_{2.5}$) y gruesa ($PM_{2.5-10}$) son estadísticamente diferentes (95% de confianza), estando más asociados a la fracción fina ($PM_{2.5}$). Además, hay estudios que demuestran que los PAHs tienen mayor tendencia a estar en $PM_{2.5}$ [90], y se ha demostrado que sus concentraciones disminuyen con el aumento de la radiación solar y, más concretamente, la concentración de PAHs unidos a PM_{10} disminuye más que la concentración de PAHs unidos a $PM_{2.5}$ cuando esta radiación solar entrante aumenta [91].

5. Conclusiones

En el presente trabajo se estudió la presencia de un total de 50 contaminantes en las fracciones $PM_{2.5}$ y PM_{10} recogido en una zona urbana de A Coruña, mediante la aplicación de una metodología previamente validada. La mayoría de los compuestos bajo estudio se encontraron en concentraciones inferiores al límite de cuantificación del método, pudiéndose cuantificar apenas algunos PAHs (BaA, Chry, BbF + BjF, BkF, BeP, B(a)P, IP y BghiP). De todos estos contaminantes, el BaP es el único de ellos que posee un valor legislado en el particulado atmosférico en PM_{10} (1 ng m^{-3}), siendo el valor encontrado en las muestras muy inferior.

Por otra parte, se analizó el material de referencia CZ100, observando que el método es exacto para la mayoría de los PAHs certificados (o con valor de referencia), con excepción de 4 (Ant, BghiP, Ft y Phe). Por último, se aplicó un ANOVA para realizar un estudio preliminar de la asociación de los PAHs cuantificados a las fracciones de partículas gruesa ($PM_{10-2.5}$) y fina ($PM_{2.5}$), observando que principalmente están más asociados a la fracción fina del material particulado.

5.1. Conclusións

No presente traballo estudouse a presenza dun total de 50 contaminantes nas fraccións $PM_{2.5}$ e PM_{10} recollidas nunha zona urbana da Coruña, mediante a aplicación dunha metodoloxía previamente validada. A maioría dos compostos estudados atopáronse en concentracións inferiores ao límite de cuantificación do método, sendo só algúns PAHs os que se poden cuantificar (BaA, Chry, BbF + BjF, BkF, BeP, B(a)P, IP e BghiP). De todos estes contaminantes, o BaP é o único que ten un valor lexislado en partículas atmosféricas en PM_{10} (1 ng m^{-3}), sendo o valor atopado nas mostras moito menor.

Por outra banda, analizouse o material de referencia CZ100, observando que o método é preciso para a maioría dos PAHs certificados (ou con valor de referencia), a excepción de 4 (Ant, BghiP, Ft e Phe). Finalmente, aplicouse un ANOVA para realizar un estudo preliminar da asociación dos PAHs cuantificados coas fraccións de partículas grosas ($PM_{10-2.5}$) e finas ($PM_{2.5}$), observando que están principalmente están máis asociadas á fracción fina do material particulado.

5.2. Conclusions

In the present work, the presence of a total of 50 pollutants in the PM_{2.5} and PM₁₀ fractions collected in an urban area of A Coruña was studied, through the application of a previously validated methodology. Most of the compounds under study were found in concentrations lower than the quantification limit of the method, with only some PAHs being able to be quantified (BaA, Chry, BbF + BbF, BkF, BeP, B(a)P, IP and BghiP). Of all these pollutants, BaP is the only one that has a legislated value in atmospheric particulate matter in PM₁₀ (1 ng m⁻³), with the value found in the samples being lower.

On the other hand, the reference material CZ100 was analyzed, observing that the method is accurate for most of the certified PAHs (or with reference value), with the exception of 4 (Ant, BghiP, Ft and Phe). Finally, an ANOVA was applied to carry out a preliminary study of the association of the quantified PAHs to the coarse (PM_{10-2.5}) and fine (PM_{2.5}) particle fractions, observing that they are mainly more associated with the fine fraction of the particulate matter.

6. Bibliografía

- [1] A.L. Power, R.K. Tennant, R.T. Jones, Y. Tang, J. Du, A.T. Worsley, J. Love, Monitoring Impacts of Urbanisation and Industrialisation on Air Quality in the Anthropocene Using Urban Pond Sediments, *Front Earth Sci* (Lausanne). 6 (2018) 131. <https://doi.org/10.3389/FEART.2018.00131/BIBTEX>.
- [2] EEA, El número de muertes prematuras debido a la contaminación atmosférica sigue disminuyendo en la UE pero hay que redoblar esfuerzos para eliminar las sustancias tóxicas del medio ambiente — Agencia Europea de Medio Ambiente, (2023). <https://www.eea.europa.eu/es/highlights/el-numero-de-muertes-prematuras> (accessed September 13, 2023).
- [3] IARC, PRESS RELEASE N° 221 IARC: Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths, (2013). <http://www.iarc.fr/en/publications/books/sp161/index.php> (accessed April 21, 2023).
- [4] Gobierno de España, Origen de las partículas de PM. Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico. Gobierno de España, (2022). <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/salud/particulas.html> (accessed September 13, 2023).
- [5] M. Guevara, Emissions of Primary Particulate Matter, *Issues in Environmental Science and Technology*. 2016-January (2016) 1–34. <https://doi.org/10.1039/9781782626589-00001>.
- [6] EEA, Europe's air quality status 2022: Briefing no. 04/2022, European Environmental Agency. (2022). <https://www.eea.europa.eu//publications/status-of-air-quality-in-Europe-2022> (accessed May 8, 2023).
- [7] Instituto para la Salud Geoambiental, Material particulado - Instituto para la Salud Geoambiental, (2022). <https://www.saludgeoambiental.org/material-particulado/> (accessed April 20, 2023).
- [8] USEPA, Health and Environmental Effects of Particulate Matter (PM) | US EPA, (2023). <https://www.epa.gov/pm-pollution/health-and-environmental-effects-particulate-matter-pm> (accessed April 27, 2023).
- [9] G. Titos, H. Lyamani, M. Pandolfi, A. Alastuey, L. Alados-Arboledas, Identification of fine (PM₁) and coarse (PM₁₀₋₁) sources of particulate matter in an urban environment, *Atmos Environ*. 89 (2014) 593–602. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2014.03.001>.
- [10] Meteogalicia, Meteogalicia - Descripción dos Contaminantes (Partículas), (2023). <https://www.meteogalicia.gal/Caire/particulasCaire.action> (accessed August 30, 2023).
- [11] CE, Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, 2008.
- [12] CE, Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en aire ambiente, 2004.
- [13] WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide, 2021.

- <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/345329/9789240034228-eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (accessed May 5, 2023).
- [14] ETCHE, ETC HE Report 2022/3: Status report of air quality in Europe for year 2021, using validated and up-to-date data — Eionet Portal, (2022). <https://www.eionet.europa.eu/etcs/etc-he/products/etc-he-products/etc-he-reports/etc-he-report-2022-3-status-report-of-air-quality-in-europe-for-year-2021-using-validated-and-up-to-date-data> (accessed May 8, 2023).
- [15] CE, Real Decreto 102/2011, de 28 d enero de 2011, relativo a la mejora de la calidad del aire., 2011.
- [16] Gobierno de España, Redes de vigilancia de la calidad del aire, (2023). <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/redes.html> (accessed August 29, 2023).
- [17] Ayuntamiento de A Coruña, Coruña Sostenible - Información Ambiental - Convenios, (2004). <http://coruna.es/infoambiental/es/calidad-del-aire/convenios.html> (accessed August 30, 2023).
- [18] CEN, Norma UNE-EN 12341:2015. Aire ambiente. Método de medición gravimétrico normalizado para la determinación de la concentración másica PM10 o PM2.5 de la materia particulada en suspensión, 2015.
- [19] N. Bortey-Sam, Y. Ikenaka, O. Akoto, S.M.M. Nakayama, Y.B. Yohannes, E. Baidoo, H. Mizukawa, M. Ishizuka, Levels, potential sources and human health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter (PM10) in Kumasi, Ghana, *Environmental Science and Pollution Research*. 22 (2015) 9658–9667. <https://doi.org/10.1007/S11356-014-4022-1/METRICS>.
- [20] A. Kapley, B. V Kjellerup, G. Saxena, Y. Teng, C. Desai, D. Madamwar, A.B. Patel, S. Shaikh, K.R. Jain, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches, (2020). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.562813>.
- [21] A. Division of Toxicology, E. Medicine, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) Case Studies in Environmental Medicine Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), (2009). <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/>. (accessed May 9, 2023).
- [22] P. Schubert, M.M. Schantz, L.C. Sander, S.A. Wise, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Molecular Weight 300 and 302 in Environmental-Matrix Standard Reference Materials by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Anal Chem*. 75 (2002) 234–246. <https://doi.org/10.1021/AC0259111>.
- [23] H.M. Zakir Hossain, Y. Sampei, B.P. Roser, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in late Eocene to early Pleistocene mudstones of the Sylhet succession, NE Bengal Basin, Bangladesh: Implications for source and paleoclimate conditions during Himalayan uplift, *Org Geochem*. 56 (2013) 25–39. <https://doi.org/10.1016/J.ORGGEOCHEM.2012.12.001>.
- [24] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), ToxFAQs™: Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)[Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)] | ToxFAQ | ATSDR, (2016). https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts69.html (accessed May 9, 2023).
- [25] K.H. Kim, S.A. Jahan, E. Kabir, R.J.C. Brown, A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects,

- Environ Int. 60 (2013) 71–80. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2013.07.019>.
- [26] P. Bruno, M. Caselli, G. de Gennaro, M. Tutino, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter collected with low volume samplers, *Talanta*. 72 (2007) 1357–1361. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2007.01.043>.
- [27] H. Chen, W. Mao, Y. Shen, W. Feng, G. Mao, T. Zhao, L. Yang, L. Yang, C. Meng, Y. Li, X. Wu, Distribution, source, and environmental risk assessment of phthalate esters (PAEs) in water, suspended particulate matter, and sediment of a typical Yangtze River Delta City, China, *Environmental Science and Pollution Research*. 26 (2019) 24609–24619. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-05259-Y/METRICS>.
- [28] Y.Y. Li, W. He, W.X. Liu, B. Yang, Q.S. He, C. Yang, F.L. Xu, Impacts of anthropogenic activities on spatial variations of phthalate esters in water and suspended particulate matter from China's lakes, *Science of The Total Environment*. 724 (2020) 138281. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.138281>.
- [29] L. Sanchez-Prado, M. Llompарт, J.P. Lamas, C. Garcia-Jares, M. Lores, Multicomponent analytical methodology to control phthalates, synthetic musks, fragrance allergens and preservatives in perfumes, *Talanta*. 85 (2011) 370–379. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2011.03.079>.
- [30] ECHA, Ftalatos - ECHA, (2022). <https://echa.europa.eu/es/hot-topics/phthalates> (accessed May 16, 2023).
- [31] M. Szewczyńska, M. Pośniak, E. Dobrzyńska, Determination of phthalates in particulate matter and gaseous phase emitted into the air of the working environment, *International Journal of Environmental Science and Technology*. 17 (2020) 175–186. <https://doi.org/10.1007/S13762-019-02435-Y/FIGURES/6>.
- [32] Agencia Catalana de Seguridad Alimentaria, Agencia Catalana de Seguridad Alimentaria, (2019). www.gencat.cat/salut/acsa (accessed May 15, 2023).
- [33] M. Szewczyńska, E. Dobrzyńska, M. Pośniak, Determination of phthalates in particulate matter and gaseous phase emitted in indoor air of offices, *Environmental Science and Pollution Research*. 28 (2021) 59319–59327. <https://doi.org/10.1007/S11356-020-10195-3/FIGURES/5>.
- [34] S. Zhang, R. Wang, Y. Wu, Z. Chen, P. Tong, Y. He, Z. Lin, Z. Cai, One-pot synthesis of magnetic covalent organic frameworks for highly efficient enrichment of phthalate esters from fine particulate matter, *J Chromatogr A*. 1667 (2022) 462906. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2022.462906>.
- [35] T.M. Le, H. Le Quang, A.H. Tran, M.B. Quang, N.D. Vu, H.N. Thi, H.V. Khanh, K. Kannan, T.M. Tran, Co-occurrence of phthalic acid esters (PAEs) and cyclic volatile methylsiloxanes (cVMSs) in fine particulate matter (PM_{0.5} and PM_{0.1}) collected from an industrial area in Vietnam, *Environ Res*. 237 (2023) 117018. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2023.117018>.
- [36] 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, *Environmental Pollution*. 233 (2018) 26–34. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.09.091>.

- [37] F. Yang, J. Ding, W. Huang, W. Xie, W. Liu, Particle size-specific distributions and preliminary exposure assessments of organophosphate flame retardants in office air particulate matter, *Environ Sci Technol.* 48 (2014) 63–70. https://doi.org/10.1021/ES403186Z/SUPPL_FILE/ES403186Z_SI_001.PDF.
- [38] P.B. Gonçalves, J. Cristale, A. Araújo Da Silva, D. Covaes Nogarotto, D. Montanari, M. Osório, L.L. Romualdo, S.A. Pozza, Organophosphate flame retardants (OPFRs) in atmospheric particulate matter at different Brazilian regions, *Environmental Science: Atmospheres.* (2023). <https://doi.org/10.1039/D3EA00079F>.
- [39] A. Naccarato, A. Tassone, S. Moretti, R. Elliani, F. Sprovieri, N. Pirrone, A. Tagarelli, A green approach for organophosphate ester determination in airborne particulate matter: Microwave-assisted extraction using hydroalcoholic mixture coupled with solid-phase microextraction gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta.* 189 (2018) 657–665. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2018.07.077>.
- [40] S. Azizi, M.H. Dehghani, K. Naddafi, R. Nabizadeh, M. Yunesian, Occurrence of organophosphorus esters in outdoor air fine particulate matter and comprehensive assessment of human exposure: A global systematic review, *Environmental Pollution.* 318 (2023) 120895. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2022.120895>.
- [41] J. Obiols Quinto, NTP 512: Plaguicidas organofosforados (I): aspectos generales y toxicocinética Pesticides organofosforés (I): aspectos généraux et toxicocinétique Organophosphate Pesticides (I): General aspects and toxicokinetics Redactor, (1999).
- [42] B.L. Van Drooge, D. Ramos García, S. Lacorte, Analysis of organophosphorus flame retardants in submicron atmospheric particulate matter (PM₁), *AIMS Environ Sci.* 5 (2018) 294–304. <https://doi.org/10.3934/environsci.2018.4.294>.
- [43] M. Marchal, J. Beltran, Determination of synthetic musk fragrances, <https://doi.org/10.1080/03067319.2016.1249479>. 96 (2016) 1213–1246. <https://doi.org/10.1080/03067319.2016.1249479>.
- [44] Ó. Castro, L. Trabalón, B. Schilling, F. Borrull, E. Pocurull, Solid phase microextraction Arrow for the determination of synthetic musk fragrances in fish samples, *J Chromatogr A.* 1591 (2019) 55–61. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2019.01.032>.
- [45] J. Aguirre, E. Bizkarguenaga, A. Iparraguirre, L.Á. Fernández, O. Zuloaga, A. Prieto, Development of stir-bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry for the analysis of musks in vegetables and amended soils, *Anal Chim Acta.* 812 (2014) 74–82. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2013.12.036>.
- [46] M. Arbulu, M.C. Sampedro, N. Unceta, A. Gómez-Caballero, M.A. Goicolea, R.J. Barrio, A retention time locked gas chromatography–mass spectrometry method based on stir-bar sorptive extraction and thermal desorption for automated determination of synthetic musk fragrances in natural and wastewaters, *J Chromatogr A.* 1218 (2011) 3048–3055. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2011.03.012>.

- [47] I.S. Lee, S.H. Lee, J.E. Oh, Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment, *Water Res.* 44 (2010) 214–222. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2009.08.049>.
- [48] J. Regueiro, C. Garcia-Jares, M. Llompарт, J.P. Lamas, R. Cela, Development of a method based on sorbent trapping followed by solid-phase microextraction for the determination of synthetic musks in indoor air, *J Chromatogr A.* 1216 (2009) 2805–2815. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2008.09.062>.
- [49] F. Wong, M. Robson, L. Melymuk, C. Shunthirasingham, N. Alexandrou, M. Shoeib, E. Luk, P. Helm, M.L. Diamond, H. Hung, Urban sources of synthetic musk compounds to the environment, *Environ Sci Process Impacts.* 21 (2019) 74–88. <https://doi.org/10.1039/C8EM00341F>.
- [50] S.C.C. Lung, C.H. Liu, High-sensitivity analysis of six synthetic musks by ultra-performance liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-tandem mass spectrometry, *Anal Chem.* 83 (2011) 4955–4961. https://doi.org/10.1021/AC2006872/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AC-2011-006872_0004.GIF.
- [51] CE, Reglamento (CE) n° 1223/2009 del Parlamento Europeo y del consejo, de 30 de noviembre de 2009, sobre los productos cosméticos, 2009.
- [52] I. Aparicio, J. Martín, J.L. Santos, E. Alonso, Musk Fragrances, *Analytical Methods for Environmental Contaminants of Emerging Concern.* (2022) 263–286. <https://doi.org/10.1002/9781119763895.CH8>.
- [53] R. Kallenborn, R. Gatermann, S. Planting, G.G. Rimkus, M. Lund, M. Schlabach, I.C. Burkow, Gas chromatographic determination of synthetic musk compounds in Norwegian air samples, *J Chromatogr A.* 846 (1999) 295–306. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00259-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00259-9).
- [54] L. Vallecillos, E. Pocurull, F. Borrull, Influence of pre-treatment process on matrix effect for the determination of musk fragrances in fish and mussel, *Talanta.* 134 (2015) 690–698. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2014.12.010>.
- [55] Dhanjai, A. Sinha, L. Wu, X. Lu, J. Chen, R. Jain, Advances in sensing and biosensing of bisphenols: A review, *Anal Chim Acta.* 998 (2018) 1–27. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2017.09.048>.
- [56] S. Eladak, T. Grisin, D. Moison, M.J. Guerquin, T. N'Tumba-Byn, S. Pozzi-Gaudin, A. Benachi, G. Livera, V. Rouiller-Fabre, R. Habert, A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound, *Fertil Steril.* 103 (2015) 11–21. <https://doi.org/10.1016/J.FERTNSTERT.2014.11.005>.
- [57] D. Liu, J. Liu, M. Guo, H. Xu, S. Zhang, L. Shi, C. Yao, Occurrence, distribution, and risk assessment of alkylphenols, bisphenol A, and tetrabromobisphenol A in surface water, suspended particulate matter, and sediment in Taihu Lake and its tributaries, *Mar Pollut Bull.* 112 (2016) 142–150. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2016.08.026>.
- [58] T. Vasiljevic, T. Harner, Bisphenol A and its analogues in outdoor and indoor air: Properties, sources and global levels, *Science of The Total Environment.* 789 (2021) 148013. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.148013>.
- [59] Y. Cai, J. Ren, Z. You, J. Liu, G. Lu, Y. Li, J. Li, The sinking behavior of micro–nano particulate matter for bisphenol analogues in the surface water

- of an ecological demonstration zone, China, *Environ Sci Process Impacts*. 23 (2021) 98–108. <https://doi.org/10.1039/D0EM00366B>.
- [60] M. Thoene, L. Rytel, N. Nowicka, J. Wojtkiewicz, The state of bisphenol research in the lesser developed countries of the EU: a mini-review, *Toxicol Res (Camb)*. 7 (2018) 371–380. <https://doi.org/10.1039/C8TX00064F>.
- [61] R.J. Bosch, B. Quiroga, C. Muñoz-Moreno, N. Olea-Herrero, M.I. Arenas, M. González-Santander, P. Reventún, C. Zaragoza, G. de Arriba, M. Saura, El bisfenol A: un factor ambiental implicado en el daño nefrovascular, *Nefrología (Madrid)*. 36 (2016) 5–9. <https://doi.org/10.1016/J.NEFRO.2015.08.007>.
- [62] EFSA, Bisfenol A | EFSA, (2023). <https://www.efsa.europa.eu/es/topics/topic/bisphenol> (accessed September 9, 2023).
- [63] CE, Reglamento (UE) 2018/213 de la comisión, de 12 de febrero de 2018, sobre el uso del bisfenol A en los barnices y revestimientos destinados a entrar en contacto con los alimentos y por el que se modifica el Reglamento (UE) nº 10/2011 por lo que respecta al uso de dicha sustancia en materiales en contacto con los alimentos, 2018.
- [64] I.T. Cousins, C.A. Staples, G.M. Klečka, D. Mackay, A Multimedia Assessment of the Environmental Fate of Bisphenol A, <https://doi.org/10.1080/1080-700291905846>. 8 (2010) 1107–1135. <https://doi.org/10.1080/1080-700291905846>.
- [65] J. Li, G. Wang, Airborne particulate endocrine disrupting compounds in China: Compositions, size distributions and seasonal variations of phthalate esters and bisphenol A, *Atmos Res*. 154 (2015) 138–145. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2014.11.013>.
- [66] N. Morin, H.P.H. Arp, S.E. Hale, Bisphenol A in Solid Waste Materials, Leachate Water, and Air Particles from Norwegian Waste-Handling Facilities: Presence and Partitioning Behavior, *Environ Sci Technol*. 49 (2015) 7675–7683. https://doi.org/10.1021/ACS.EST.5B01307/SUPPL_FILE/ES5B01307_SI_001.PDF.
- [67] N.N. Naing, E.X.Y. Goh, H.K. Lee, Enhanced microextraction of endocrine disrupting chemicals adsorbed on airborne fine particulate matter with gas chromatography–tandem mass spectrometric analysis, *J Chromatogr A*. 1637 (2021) 461828. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2020.461828>.
- [68] C. Kubwabo, P.E. Rasmussen, X. Fan, I. Kosarac, G. Grenier, K. Coleman, Simultaneous quantification of bisphenol A, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in indoor dust by gas chromatography-tandem mass spectrometry and a comparison between two sampling techniques, *Analytical Methods*. 8 (2016) 4093–4100. <https://doi.org/10.1039/C6AY00774K>.
- [69] R. Pradhan, K. V. Krishna, G. Wadhwa, R. Taliyan, R. Khadgawat, G. Kachhawa, G. Singhvi, S.K. Dubey, QbD-driven development and validation of HPLC method for determination of Bisphenol A and Bisulphone in environmental samples, *Int J Environ Anal Chem*. 100 (2020) 42–54. https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1629585/SUPPL_FILE/GEAC_A_1629585_SM9655.DOCX.

- [70] Universidad Autónoma de Madrid, Laboratorio de Cromatografía | IUAM, (2005). <https://www.uam.es/uam/sidi/unidades-de-analisis/unidad-cromatografia/cromatografia> (accessed August 31, 2023).
- [71] Universidad de Burgos, Cromatografía de Gases/Líquidos acoplado a espectrometría de masas de Alta Resolución (MS-AR) | Universidad de Burgos, (2020). <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/espectrometria/cromatografia-de-gasesliquidos-acoplado-espectrometria-de-masas-de-alta-resolucion-ms-ar> (accessed September 1, 2023).
- [72] Flores Rubio, Espectrometría de masas de alta resolución y en tándem. Análisis de alto rendimiento de contaminantes orgánicos emergentes en agua, (2015).
- [73] U. Epa, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Second Edition Compendium Method TO-13A Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), (1999).
- [74] B.S. Crimmins, J.E. Baker, Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter, *Atmos Environ.* 40 (2006) 6764–6779. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2006.05.078>.
- [75] M.D. Mulder, Y. Dumanoglu, C. Efstathiou, P. Kukučka, J. Matejovičová, C. Maurer, P. Přebilová, R. Prokeš, A. Sofuoglu, S.C. Sofuoglu, J. Wilson, C. Zetzsch, G. Wotawa, G. Lammel, Fast formation of nitro-pahs in the marine atmosphere constrained in a regional-scale lagrangian field experiment, *Environ Sci Technol.* 53 (2019) 8914–8924. https://doi.org/10.1021/ACS.EST.9B03090/ASSET/IMAGES/LARGE/ES-2019-03090A_0001.JPEG.
- [76] P.B. Gonçalves, J. Cristale, A. Ará Ujo Da Silva, D.C. Nogarotto, D. Montanari, M. Osório, O. Osório, L.L. Romualdo, S.A. Andr´, A. Pozza, Organophosphate esters (OPEs) in atmospheric particulate matter in different Brazilian regions, *Environmental Science: Atmospheres.* (2023). <https://doi.org/10.1039/D3EA00079F>.
- [77] E. Balci, M. Genisoglu, S.C. Sofuoglu, A. Sofuoglu, Indoor air partitioning of Synthetic Musk Compounds: Gas, particulate matter, house dust, and window film, *Science of The Total Environment.* 729 (2020) 138798. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.138798>.
- [78] N.R. Sumner, C. Guitart, G. Fuentes, J.W. Readman, Inputs and distributions of synthetic musk fragrances in an estuarine and coastal environment; a case study, *Environmental Pollution.* 158 (2010) 215–222. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2009.07.018>.
- [79] H. Matsumoto, S. Adachi, Y. Suzuki, Bisphenol A in ambient air particulates responsible for the proliferation of MCF-7 human breast cancer cells and its concentration changes over 6 months, *Arch Environ Contam Toxicol.* 48 (2005) 459–466. <https://doi.org/10.1007/S00244-003-0243-X/METRICS>.
- [80] H. Gallart-Ayala, E. Moyano, M.T. Galceran, On-line solid phase extraction fast liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of bisphenol A and its chlorinated derivatives in water samples, *J Chromatogr A.* 1217 (2010) 3511–3518. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2010.03.028>.

- [81] J. Sánchez-Piñero, J. Moreda-Piñeiro, C. Moscoso-Pérez, V. FernándezGonzález, D. Prada-Rodríguez, P. López-Mahía, Development and validation of a multi-pollutant method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, synthetic musk compounds and plasticizers in atmospheric particulate matter (PM_{2.5}), *Talanta Open*. 4 (2021) 100057. <https://doi.org/10.1016/J.TALO.2021.100057>.
- [82] USEPA, Method 3620C - Florisil cleanup, (2014).
- [83] Xunta de Galicia, Informe anual 2021. Calidade do aire de Galicia, (2022). <https://www.meteogalicia.gal/datosred/infoweb/caire/informes/ANUAL/GL/InformeAnual2021.pdf> (accessed July 10, 2023).
- [84] CEN, Norma UNE-EN 16450:2017. Aire ambiente. Sistemas automáticos de medida de la concentración de material particulada (PM₁₀; PM_{2.5}), 2017.
- [85] J. Sánchez-Piñero, N. Novo-Quiza, J. Moreda-Piñeiro, I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, Multi-class organic pollutants in atmospheric particulate matter (PM 2.5) from a Southwestern Europe industrial area: Levels, sources and human health risk, *Environ Res*. 214 (2022) 114195. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114195>.
- [86] CEN, Norma UNE_EN 15549:2008. Calidad del aire. Método para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente., 2008.
- [87] J. Moreda-Piñeiro, I. Turnes-Carou, E. Alonso-Rodríguez, C. Moscoso-Pérez, G. Blanco-Heras, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, The Influence of Oceanic Air Masses on Concentration of Major Ions and Trace Metals in PM_{2.5} Fraction at a Coastal European Suburban Site, *Water Air Soil Pollut*. 226 (2015) 1–15. <https://doi.org/10.1007/S11270-014-2240-2/FIGURES/6>.
- [88] MeteoGalicia, MeteoGalicia - Publicacións Calidade do Aire de Galicia: Informe PAHs 2021, (2022). https://www.meteogalicia.gal/Caire/informesCaire.action?request_locale=gl (accessed August 3, 2023).
- [89] Xunta de Galicia, MeteoGalicia - Publicacións Calidade do Aire de Galicia, (2022). <https://www.meteogalicia.gal/Caire/informesCaire.action> (accessed June 8, 2023).
- [90] A. Arruti, I. Fernández-Olmo, Á. Irabien, Evaluation of the urban/rural particle-bound PAH and PCB levels in the northern Spain (Cantabria region), *Environ Monit Assess*. 184 (2012) 6513–6526. <https://doi.org/10.1007/S10661-011-2437-4/METRICS>.
- [91] H. Yin, L. Xu, Comparative study of PM₁₀/PM_{2.5}-bound PAHs in downtown Beijing, China: Concentrations, sources, and health risks, *J Clean Prod*. 177 (2018) 674–683. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.12.263>.
- [92] MeteoGalicia, MeteoGalicia - Estacións Calidade do Aire de Galicia, (2022). https://www.meteogalicia.gal/Caire/estacionsCaire.action?request_locale=gl (accessed July 10, 2023).