

FRACCIONAMIENTO DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES EN AIRE URBANO DE MADRID: FASE GAS Y FASE PARTICULADA

GAS-PARTICLE PARTITIONING OF POPS IN URBAN AIR FROM MADRID

**Beatriz Barbas¹, Adrián de la Torre¹, Paloma Sanz¹, Irene Navarro¹,
Begoña Artíñano¹, María Á. Martínez¹**

(1) CIEMAT, Departamento de Medio Ambiente, Av. Complutense 40, CP28040, Madrid - España
(e-mail: beatriz.barbas@ciemat.es; ma.martinez@ciemat.es)

Recibido: 27/09/2013 - Evaluado: 11/11/2013 - Aceptado: 19/12/2013

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la presencia de algunos Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) en muestras de aire de la ciudad de Madrid (España), discriminando entre la fase gas (FG) y la materia particulada en suspensión (MPS). Para ello se utilizaron captadores activos de alto volumen (CAV) equipados con espumas de poliuretano y filtros de microfibra de vidrio. Los policlorobifenilos resultaron los contaminantes mayoritarios (104.6 ± 86.6 pg/Nm³, media \pm desviación estándar), seguidos de polibromodifenil éteres (20.4 ± 11.6 pg/Nm³), de clorane plus (0.8 ± 0.5 pg/Nm³) y finalmente policlorodibenzo-p-dioxinas y policlorodibenzofuranos (0.3 ± 0.1 pg/Nm³). Los resultados, en concordancia con los obtenidos en otras ciudades, no sólo confirman la presencia de COP en el aire de Madrid, sino que evidencian diferencias importantes en cuanto al fraccionamiento (presencia mayoritaria en la fase gas o en la fase particulada) entre los distintos analitos y congéneres evaluados.

ABSTRACT

In present work the presence of several Persistent Organic Pollutants (POPs) in ambient air samples from the city of Madrid (Spain) was evaluated, discriminating between gas phase (FG) and suspended particulate matter (MPS). High-volume active samplers (HVS) equipped with polyurethane foam and glass microfiber filters were used to collect samples. The major pollutants were polychlorinated biphenyls (104.6 ± 86.6 pg/Nm³, mean \pm standard deviation), following in decreasing order by polybrominated diphenyl ethers (20.4 ± 11.6 pg/Nm³), dechlorane plus (0.8 ± 0.5 pg/Nm³) and finally by polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (0.3 ± 0.1 pg/Nm³). The results, in agreement with those obtained in other cities, not only confirm the presence of POPs in the air of Madrid, but show significant differences in terms of fractionation (major presence in gas phase or in particulate phase) between different compounds and congeners evaluated.

Palabras clave: contaminante orgánico persistente; contaminación atmosférica; captador de alto volumen; espuma de poliuretano

Keywords: persistent organic pollutant; atmospheric pollution; high-volume sampler; polyurethane foam

INTRODUCCIÓN

Los Compuestos Orgánicos Persistentes (COP) se caracterizan por: i) presentar propiedades tóxicas, ii) ser altamente resistentes a la degradación, iii) poseer un gran potencial de bioacumulación y iv) potencial de transporte a larga distancia en el medio ambiente, pudiendo ser transportados por el aire, el agua y las especies migratorias a grandes distancias, llegando a encontrarse en sitios distantes de las fuentes de su liberación (UNEP, 2001). Dichas características tienen como consecuencia su ubicuidad en el medio a nivel global, tanto en compartimentos abióticos como bióticos: aire, agua, suelo y las biocenosis que los habitan.

De entre los diversos medios anteriormente mencionados, el aire constituye una matriz muy adecuada para monitorizar COP y otros contaminantes orgánicos emergentes, como pueden ser los retardantes de llama halogenados. Esto se debe en primer lugar a que se trata de un medio relativamente homogéneo, lo cual permite el establecimiento de niveles de fondo. Además presenta tiempos de respuesta muy cortos respecto a los cambios en las emisiones atmosféricas, posibilitando a través de su estudio la identificación de fuentes de contaminación, y constituye también un punto de entrada en las cadenas tróficas. Por todo ello, el aire se ha propuesto como matriz prioritaria en el Plan de Vigilancia Mundial de COP (UNEP, 2007).

La mayoría de los estudios que han abordado la problemática de los COP en aire combinan las concentraciones obtenidas en la fase gas y la fase particulada en un único resultado (Min *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2010; Mari *et al.*, 2008; Coutinho *et al.*, 2007; US EPA, 1999). Sin embargo, estudios recientes han puesto de manifiesto la importancia de las partículas en suspensión y su contribución a la contaminación del aire y su repercusión en el medio ambiente y en la salud humana (WHO, 2013). Por este motivo, resulta de especial interés el estudio por separado de los perfiles y patrones de concentración de los distintos contaminantes en la fase gas y en la fase particulada.

El objetivo del presente trabajo fue la evaluación de la presencia de algunos COP en muestras de aire urbano de la ciudad de Madrid, discriminando entre fase gaseosa y materia particulada en suspensión. Para ello se utilizaron captadores de aire activos. Los datos obtenidos resultan de gran utilidad para establecer los niveles de riesgo a los que está expuesta la población y para conocer el grado de cumplimiento de las normativas relativas a la prohibición y restricción de este tipo de contaminantes. Del mismo modo, la presencia de estos contaminantes resulta de especial relevancia en el establecimiento de las Listas de Contaminantes Prioritarios en los Programas de Vigilancia Ambiental, tanto a nivel nacional como internacional.

MATERIALES Y METODOS

Los muestreos de aire se realizaron durante el invierno de 2013 en la estación meteorológica que el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) tiene en sus instalaciones de Madrid. Se realizaron un total de tres muestreos entre enero y febrero, utilizando captadores de alto volumen (CAV) modelo MCV CAV-A/M. Este tipo de captadores permite muestrear un elevado volumen de aire en poco tiempo, a la vez que posibilita el muestreo simultáneo de la fase gaseosa y de la fase particulada. En todos los casos se programó un caudal de 30 m³/h para obtener un volumen resultante de 1000 m³ de aire en cada muestreo.

Cada cabezal se equipó con un filtro de microfibras de vidrio (15 cm de diámetro, Whatman) y un cilindro de espuma de poliuretano (PUF) (10 cm de diámetro y 10 cm de altura, 0.029 g/cm³), para recoger la materia particulada en suspensión total (MPS) y la fase gas (FG), respectivamente. Los filtros se calentaron previamente en una estufa a 450 °C durante 24h, tras lo cual se estabilizaron dentro de una cámara de temperatura y humedad controladas (20°C, 50 % humedad relativa) durante dos días antes de realizar la pesada de los mismos. Después del muestreo se volvieron a equilibrar en la cámara durante otros dos días antes de ser pesados de nuevo, según lo descrito en las normas de referencia UNE-EN 12341 (1999) y UNE-EN 14907 (2006). Estas normas de calidad del aire se refieren a PM₁₀ y PM_{2.5}, que son las fracciones de tamaño para las que existen valores normativos actualmente, aplicándose en este caso al total de materia particulada. Se realizaron dos blancos de campo con

objeto de evaluar, no sólo la contaminación fruto del transporte y despliegue de los CAV, sino también los niveles de fondo de laboratorio. Las muestras recogidas se mantuvieron a -20°C hasta su análisis.

Se estudiaron los siguientes analitos: policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD), policlorodibenzofuranos (PCDF), policlorobifenilos (PCB similares a dioxinas (dl-PCB) y PCB indicadores (i-PCB)), polibromodifenil éteres (PBDE) y decloranes (Declorane Plus o DP: *syn*-DP y *anti*-DP, Dec 602, Dec 603, Dec 604, Clordano Plus o CP y mirex).

Se utilizó el mismo procedimiento analítico para analizar tanto los PUF como los filtros. Las muestras se marcaron antes de su extracción con patrones de recuperación que contenían $^{13}\text{C}_{12}$ PCDD/F, (congéneres 2,3,7,8-tetra- a octa- sustituidos), $^{13}\text{C}_{12}$ PCB (congéneres PCB 81, 77, 123, 118, 114, 105, 126, 167, 156, 157, 169 y 189 para dl-PCB y PCB 28, 52, 101, 138, 153 y 180 para i-PCB), $^{13}\text{C}_{12}$ PBDE (congéneres tri- a deca- BDE) y $^{13}\text{C}_{10}$ DP (isómeros *syn*- y *anti*-DP) (Wellington Laboratories y Cambridge Isotope Laboratories). Se realizó una extracción en Soxhlet durante 24 horas usando tolueno como disolvente. El extracto resultante se purificó mediante cromatografía de adsorción sólido-líquido, primero con una columna de sílice ácida (44% H_2SO_4) eluida por gravedad, y posteriormente con un sistema de purificación automático con columnas de sílice multicapa, alúmina y carbón activo eluidas a presión (sistema Power PrepTM, de Fluid Management System), del cual se obtuvieron dos fracciones. En la primera se recogieron PCDD/F y dl-PCB no-orto sustituidos (PCB 77, 81, 126 y 169), mientras que en la segunda se obtuvieron los PBDE, DP, i-PCB y dl-PCB mono-orto sustituidos (PCB 123, 118, 114, 105, 167, 156, 157 y 189). Los extractos finales se concentraron hasta sequedad y se reconstituyeron con nonano, añadiendo distintos patrones de inyección (1613-ISS, WP-ISS, i-PCB-ISS y BDE-CVS-EISS; Wellington laboratories).

En el caso de PCDD/F, PCB y Decloranes el análisis instrumental se llevó a cabo mediante cromatografía de gases de alta resolución acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS, por sus siglas en inglés), con un espectrómetro de masas Micromass Autospec Ultima NT trabajando en modo de ionización electrónica (EI), con una resolución mayor de 10,000 (10% valle). Para la separación cromatográfica se utilizó un cromatógrafo Agilent 6890N GC equipado con una columna de 60m DB-5-MS (0.25 mm d.i x 0.25 μm de espesor de fase) para PCDD/F y PCB, y con una columna de 15m DB-5-MS (0.25 mm d-i x 0.10 μm de espesor de fase) para decloranes.

El análisis instrumental de los PBDE se realizó por cromatografía de gases de alta resolución acoplada a espectrometría de masas de baja resolución (HRGC-LRMS, por sus siglas en inglés) en un cuadrupolo Agilent 5973 trabajando en modo EI y acoplado a un cromatógrafo Agilent 5890N. Como en el caso de los decloranes, se utilizó una columna corta (DB5-MS 15m x 0.25 mm d-i x 0.10 μm de espesor de fase) para la separación de los distintos congéneres.

La concentración de cada contaminante se calculó utilizando el método de dilución isotópica (US EPA, 1994) a partir de las masas resultantes de los análisis, y de los volúmenes de muestra expresados en condiciones normales de presión y de temperatura, según lo establecido en los métodos de calidad del aire (101.3 kPa y 273 K, según UNE 77 233, 1996).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 recoge las concentraciones de contaminantes obtenidas en ambas fases para cada uno de los tres muestreos realizados (M1, M2 y M3).

Considerando la concentración total como la suma de la concentración obtenida en la fase gaseosa y en la materia particulada, los i-PCB resultaron ser los contaminantes mayoritarios ($169.1 \pm 76.5 \text{ pg/Nm}^3$, media de los tres muestreos \pm desviación estándar o SD, suma de PCB-28, 52, 101, 138, 153 y 180), seguidos de los dl-PCB ($40.1 \pm 20.0 \text{ pg/Nm}^3$, suma de PCB-81, 77, 123, 118, 114, 105, 126, 167, 156, 157, 169 y 189), PBDE ($20.4 \pm 11.6 \text{ pg/Nm}^3$, suma de BDE-209, 206, 207, 196, 197, 191, 183, 184, 156, 138, 153, 154, 85, 99, 119, 100, 77, 66, 47, 28 y 17), DP ($0.8 \pm 0.5 \text{ pg/Nm}^3$, suma de *syn*- y *anti*-DP,) y finalmente de PCDD/F ($0.3 \pm 0.1 \text{ pg/Nm}^3$, suma de los congéneres 2,3,7,8 clorosustituidos). Las recuperaciones medias para los distintos analitos fueron las siguientes: 72% (PCDD), 71% (PCDF), 110% (dl-PCB), 72% (i-PCB), 51% (PBDE) y 43% (DP), encontrándose en todos los

casos dentro de lo permitido en las normas: Método EPA 1668B, 31-127% PCB (US EPA, 2008); Método EPA 1613, 17-185% PCDD/F (US EPA, 1994); Método EPA1614, 25-150% PBDE (US EPA, 2007).

Tabla 1: Concentración (pg/Nm³) de contaminantes en aire ambiental urbano de Madrid.

Conc. (pg/Nm ³) muestreo	Σ i-PCB			Σ dl-PCB			Σ PBDE			Σ DP			Σ PCDD/F		
	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
MPS	4.43	2.62	1.99	0.87	0.49	0.25	19.0	8.61	31.3	1.40	0.64	0.47	0.376	0.301	0.232
FG	119.6	123.3	255.4	31.5	24.5	62.6	0.36	0.81	1.17	ND	ND	ND	0.008	0.004	0.002
Total	124.0	125.9	257.4	32.4	25.0	62.8	19.4	9.4	32.5	1.40	0.64	0.47	0.376	0.301	0.232

MPS: Materia particulada en suspensión / FG: Fase gas

Los niveles de i-PCB encontrados en este estudio son similares a los de aire ambiental urbano en otras ciudades de Europa como Barcelona (España) (170 pg/m³, Mari *et al.*, 2008), Roma (Italia) (163 pg/m³, Menichini *et al.*, 2007) y Bursa (Turquía) (124 pg/m³, Cindoruk & Tasdemir, 2007). Lo mismo ocurre en el caso de los dl-PCB, con concentraciones similares a las descritas en Brescia (norte de Italia) (Colombo *et al.*, 2013) cerca de una antigua industria química productora de PCB, en varias localizaciones (38.6 ± 10.2 pg/m³, 51 ± 57.0 pg/m³, 36.3 ± 21.9 pg/m³, 22.7 ± 8.8 pg/m³ y 249.4 ± 179.0 pg/m³ en la localización más cercana a la fábrica). Sin embargo los niveles cuantificados para PCB (i-PCB y dl-PCB) son superiores a los reportados en Asia: 2.6 pg/m³ en China (Li *et al.*, 2010), 2-11 pg/m³ en Japón (Kim & Masunaga, 2005) en el caso de dl-PCB y 2.4 - 26.9 pg/m³ en China (Xu *et al.*, 2013) para i-PCB.

Los niveles de PBDE en aire urbano de Madrid se encontraron entre 9 y 33 pg/Nm³, resultando similares a los observados en otras ciudades como Kyoto (4.5-65 pg/m³; Hayakawa *et al.*, 2004) en Japón, Toronto (3-30 pg/m³; Harner *et al.*, 2006) en Canadá, o Kuwait (2.5-32 pg/m³; Gevao *et al.*, 2006). Sin embargo, al contrario que en el caso de los PCB, los niveles de PBDE en aire son menores que las concentraciones descritas en China: 1941 pg/m³ en Guangzhou (Chen *et al.*, 2006) y 1450 pg/m³ en Pearl River Delta (Zhang *et al.*, 2009).

En relación a los retardantes de llama clorados, el DP se detectó en los filtros de partículas recogidos en los tres muestreos con unos niveles relativamente bajos (0.8 ± 0.5 pg/Nm³), e inferiores a la media urbana (15.6 pg/Nm³) calculada por Ren *et al.* (2008) en China y las concentraciones (7.2 y 2.4 pg/m³) descritas por Venier y Hites (2008), en zonas urbanas de América del Norte. Este hecho correlaciona bien con la presencia de las dos únicas empresas fabricantes de DP en el mundo en Huai'an (China, Jiangsu Anpon Electrochemical Co.) y Niagara Falls (EEUU, OxyChem) (Sverko *et al.*, 2011), aunque podría responder también a una menor utilización de este tipo de retardante en Europa. Con objeto de evaluar un origen potencial para la presencia de DP en las muestras se calculó el f_{anti} (cociente de la concentración de *anti*-DP y la suma de las concentraciones obtenidas para los dos isómeros *anti*-DP y *syn*-DP), obteniéndose un valor de 0.71 ± 0.27 (media ± SD). Este resultado se asemeja al descrito en la mezcla comercial de origen Chino (0.70) (Sverko *et al.*, 2011). No se encontraron niveles de Dec-602, Dec-603, Dec-604, y CP por encima de los límites de detección en ninguna de las muestras evaluadas. El mirex se cuantificó en la fase gaseosa de los tres muestreos realizados, aunque en concentraciones muy bajas (0.01, 0.02 y 0.11 pg/Nm³).

Se cuantificaron concentraciones de PCDD/F (0.2 - 0.4 pg/Nm³; min-max) similares a las descritas en Barcelona (0.23 pg/m³) (Mari *et al.*, 2008), pero que se sitúan en la parte baja de los intervalos de concentración reportados en Ispra (Italia; 0.05 a 3.1 pg/m³) por Castro-Jiménez *et al.* (2012) e incluso en Beijing (China; 0.28 - 10.78 pg/m³) (Li *et al.*, 2008).

Al evaluar por separado las concentraciones obtenidas en la fase gas y en la materia particulada, se observaron diferencias importantes entre los distintos analitos (Figura 1). Los PCB (tanto i-PCB como dl-PCB) se encontraron

principalmente asociados a la fase gas (98%), mientras que los PBDE y las PCDD/F se cuantificaron en mayor medida (95 y 99% respectivamente) en el material particulado.

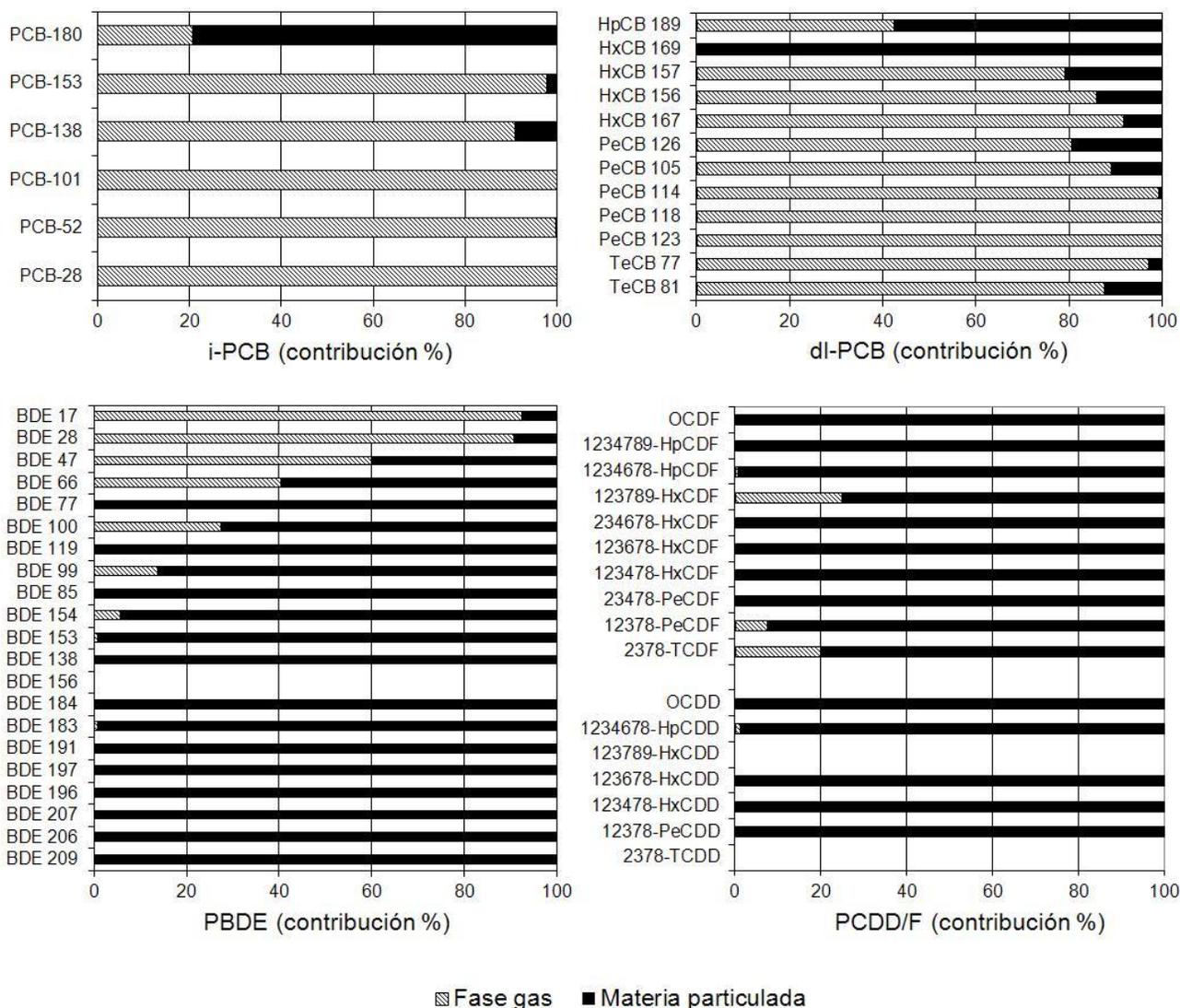


Fig. 1: Partición de congéneres entre fase gas y materia particulada (% , media de los tres muestreos).

Los dos isómeros de DP (syn- y anti-DP) sólo se observaron en los filtros (MPS), por lo que no se incluyen en la Figura 1.

La presencia mayoritaria de los PCB en la fase gaseosa se ha observado con anterioridad en otros trabajos (Castro-Jiménez *et al.*, 2012; Yeo *et al.*, 2003), al igual que la contribución mayoritaria de PCDD/F a la fase particulada (Li *et al.*, 2008).

Cuando se evalúa la partición fase gas/fase particulada de los distintos congéneres en función del grado de halogenación (cloración o bromación), se obtienen resultados muy interesantes. Los PBDE se fraccionaron claramente entre estas dos fases (Figura 1). La materia particulada mostró una gran contribución de los

congéneres de alto grado de bromación (deca-, nona- y octa-BDE), mientras que los de menor grado de bromación (penta-, tetra- y tri-BDE) se observaron mayoritariamente en la fase gas. Este resultado se correlaciona bien con otros estudios (Hale *et al.*, 2006).

Los PCB mostraron un comportamiento similar siendo los congéneres de menor grado de cloración los que en mayor medida se asociaron a la fase gas. Ambos resultados son esperables teniendo en cuenta que al aumentar el grado de halogenación aumenta el peso molecular y por tanto disminuye la volatilidad de los mismos, presentando los congéneres más halogenados coeficientes de partición partícula-gas mayores. En el caso de las dioxinas y los furanos, su presencia en la fase gaseosa es prácticamente mínima, siendo más difícil observar este comportamiento.

La Figura 2 muestra los perfiles de los contaminantes detectados en cada una de las fases estudiadas (fase gas y materia particulada en suspensión).

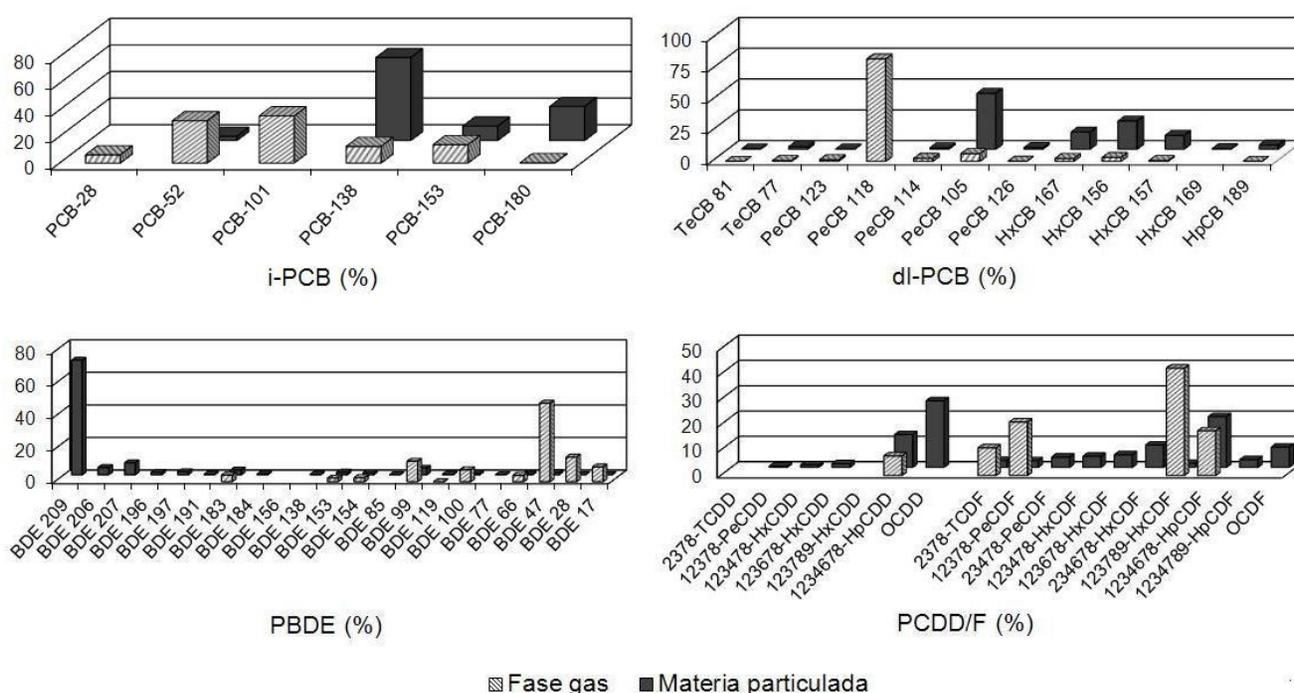


Fig. 2: Perfil de congéneres (%; contribución media de los tres muestreos) en la fase gas y la materia particulada, para cada familia de contaminantes estudiada.

Todos los congéneres de i-PCB analizados estuvieron presentes en la fase gaseosa, con escasa proporción del congénere más pesado (PCB 180), detectándose éste mayoritariamente en el material particulado. En la fase gas predominaron el PCB 101 (35%) y el PCB 52 (32%). Por el contrario, en los filtros de partículas se detectaron mayoritariamente los congéneres: PCB-138 (62%), seguido del PCB 180 (26%) y finalmente del PCB 153 (11%). En cuanto a los dl-PCB, los congéneres mayoritarios resultaron ser el PCB 118 (83% de la FG) y el PCB 105 (45% de la MPS). Estos resultados correlacionan bien con los descritos por Li *et al.* (2010) y Kim y Masunaga (2005), en muestras de aire de China y Japón, respectivamente.

El perfil de PBDE en la materia particulada estuvo dominado por el BDE 209, que constituyó un 70% de los congéneres de esta fase, seguido del BDE 207 (7%) y BDE 206 (5%). Este resultado demuestra la utilización de mezclas DecaBDE en España (La Guardia *et al.*, 2006). En la fase gas los congéneres mayoritarios fueron el BDE

47 (48 %), el BDE 28 (15%) y el BDE 99 (13%). Un perfil similar se ha visto en otros trabajos realizados con muestras de aire procedentes de zonas urbanas de China (Chen *et al.*, 2006).

En el caso de PCDD/F los congéneres mayoritarios fueron OCDD (26%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (20%), y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (13%). Un perfil similar se ha descrito en muestras de aire de la ciudad de Lancaster, U.K. (Lohmann *et al.*, 2000).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos no sólo demuestran la presencia de COP y retardantes de llama halogenados en aire urbano en Madrid, sino que además evidencian diferencias importantes relativas al fraccionamiento de los contaminantes entre la fase gas y la materia particulada en suspensión. Los PCB (i-PCB y dl-PCB) se encontraron mayoritariamente asociados a la fase gaseosa, mientras que los PBDE, PCDD/F y DP se cuantificaron en mayor medida en la materia particulada. Los niveles de Dec 602, Dec 603, Dec 604 y CP fueron inferiores a los límites de detección en todos los casos, mientras que el mirex sólo se detectó en la fase gaseosa. Los datos obtenidos en este trabajo, relativos al fraccionamiento y perfiles de concentración de los distintos analitos evaluados, suponen un importante avance en el estudio del comportamiento de este tipo de contaminantes, resultando de especial interés en los estudios de exposición a COP en humanos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado a través del Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CTM2010-19779-C02-02).

REFERENCIAS

1. Castro-Jiménez, J., Eisenreich, S.J., Mariani, G., Skejo, H. & Umlauf, G. (2012). Monitoring of atmospheric levels and deposition of dioxin-like pollutants in sub-alpine Northern Italy. *Atmospheric Environment*, *56*, 194-202.
2. Chen, L.G., Mai, B.C., Bi, X.H., Chen, S.J., Wang, X.M., Ran, Y., *et al.* (2006). Concentration levels, compositional profiles and gas-particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of an urban city in South China. *Environmental Science and Technology*, *40*, 1190-1196.
3. Cindoruk, S.S & Tasdemir, Y. (2007). Characterization of gas/particle concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in an urban site of Turkey. *Environmental Pollution*, *148*, 325-333.
4. Colombo, A., Benfenati, E., Bugatti, S.G., Lodi, M., Mariani, A., Musmeci, L., *et al.* (2013). PCDD/Fs and PCBs in ambient air in a highly industrialized city in Northern Italy. *Chemosphere*, *90*, 2352-2357.
5. Coutinho, M., Pereira, M. & Borrego, C. (2007). Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal. *Chemosphere*, *67*, 1715-1721.
6. Gevao, B., Al-Omair, A., Sweetman, A., Al-Bahloul, M., Al-Ali, L., Helaleh, M., *et al.* (2006). Passive-sampler derived air concentrations for polybrominated diphenyl ethers and polycyclic aromatic hydrocarbons in Kuwait. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *25*, 1496-1502.
7. Hale, R.C., La Guardia, M.J., Harvey, E., Gaylor, M.O. & Mainor, T.M. (2006). Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media. *Chemosphere*, *64*, 181-186.
8. Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Ikononou, M. & Stern, G. (2006). Passive sampler derived air concentrations of PBDEs along an urban-rural transect: Spatial and temporal trends. *Chemosphere*, *64*, 262-267.

9. Hayakawa, K., Takatsuki, H., Watanabe, I. & Sakai, S. (2004). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. *Chemosphere*, *57*, 343-356.
10. Kim, K.S. & Masunaga, S. (2005). Behavior and source characteristic of PCBs in urban ambient air of Yokohama, Japan. *Environmental Pollution*, *138*, 290-298.
11. La Guardia, M.J., Hale, R.C. & Harvey, E. (2006). Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PVDE technical flame-retardant mixtures. *Environmental Science and Technology*, *40*, 6247-6254.
12. Li, Y., Wang, P., Ding, L., Li, X., Wang, T., Zhang, Q., *et al.* (2010). Atmospheric distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls around a steel plant Area, Northeast China. *Chemosphere*, *79*, 253-258.
13. Li, Y., Jiang, G., Wang, Y., Cai, Z. & Zhang, Q. (2008). Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China. *Atmospheric Environment*, *42*, 2037-2047.
14. Lohmann, R., Lee, R.G.M., Green, N.J.L. & Jones, K. (2000). Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in air daily samples. *Atmospheric Environment*, *34*, 2529-2537.
15. Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadaló, J. & Domingo, J.L. (2008). Air concentration of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere*, *70*, 1637-1643.
16. Menichini, E., Iacovella, N., Monfredini, F. & Turrio-Baldassarri, L. (2007). Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome. *Chemosphere*, *69*, 422-434.
17. Min, Y., Lee, M., Kim, D., & Heo, J. (2013). Annual and seasonal variations in atmospheric PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs levels in satellite cities of Seoul, Korea during 2003-2009. *Atmospheric Environment*, *77*, 222-230.
18. Ren, N.Q., Sverko, E., Li, Y.F., Zhang, Z., Harner, T., Wang, D.G., *et al.* (2008). Levels and isomer profiles of Dechlorane Plus in Chinese air. *Environmental Science and Technology*, *42*, 6476-6480.
19. Sverko, E., Tomy, G.T., Reiner, E.J., Li, Y.F., McCarry, B.E., Arnot, J.A., *et al.* (2011). Dechlorane Plus and related compounds in the environment: a review. *Environmental Science and Technology*, *45*(12), 5088-5098.
20. UNE 77 233 (1996). Calidad del aire. Tratamiento de datos de temperatura, presión y humedad.
21. UNE-EN 12341 (1999). Calidad del aire. Determinación de la fracción PM₁₀ de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia con los métodos de medida al de referencia.
22. UNE_EN 14907 (2006). Calidad del aire ambiente. Método gravimétrico de medida para la determinación de la fracción másica PM_{2,5} de la materia particulada en suspensión.
23. UNEP-United Nations Environment Programme. Stockholm (2001). Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). <http://chm.pops.int/>(consultado el 26 de septiembre de 2013).

24. UNEP-United Nations Environment Programme (2007). Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants under the Stockholm Convention. Sitio web: http://www.pops.int/documents/meetings/cop_3/meetingdocs/inf14/GMP%20Guidance%20CD/Guidance.pdf
25. United States Environmental Protection Agency (US EPA) (1994). Method 1613 Revision B. tetra-through octa- chlorinated dioxins and furans by isotope dilution. Sitio web: www.epa.gov
26. United States Environmental Protection Agency (US EPA) (1999). Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Second Edition. Compendium Method TO-9A. Determination of Polychlorinated, Polybrominated and Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Ambient Air. Sitio web: www.epa.gov
27. United States Environmental Protection Agency (US EPA) (2007). Method 1614. Brominated Diphenyl Ethers in Water, Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS. Sitio web: www.epa.gov
28. United States Environmental Protection Agency (US EPA) (2008). Method 1668B. Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids and Tissue by HRGC/HRMS. Sitio web: www.epa.gov
29. Venier, M. & Hites, R.A. (2008). Flame retardants in the atmosphere near the Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, 42, 4745-4751.
30. Wang, M.S., Chen, S.J., Huang, K.L., Lai, Y.C., Chang-Chien, G.P. & Tsai, J.H. (2010). Determination of levels of persistent organic pollutants (PCDD/Fs, PBDD/Fs, PBDEs, PCBs and PBBs) in atmosphere near a municipal solid waste incinerator. *Chemosphere*, 80, 1220-1226.
31. WHO-World Health Organization (2013). Review of Evidence on Health Aspects of Air Pollution. REVIHAAP Project: Final Technical Report. www.euro.who.int/ (consultado el 26 de septiembre de 2013).
32. Xu, Q., Zhu, X., Henkelmann, B., Schramm, K.W., Chen, J., Ni, Y., *et al.* (2013). Simultaneous monitoring of PCB profiles in the urban air of Dalian, China with active and passive samplings. *Journal of Environmental Sciences*, 25(1), 133-143.
33. Yeo, H.G., Choi, M., Chun, M.Y. & Sunwoo, Y. (2003). Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea. *Atmospheric Environment*, 37, 3561-3570.
34. Zhang, B.Z., Guan, Y.F., Li, S.M. & Zeng, E.Y. (2009). Occurrence of polybrominated diphenyl ethers in air and precipitation of the Pearl River Delta, South China: annual washout ratios and depositional rates. *Environmental Science and Technology*, 43, 9142-9147.

