TESIS DOCTORAL

PRESENCIA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES Y CONTAMINANTES EMERGENTES EN MUESTRAS DE AIRE AMBIENTE URBANO

TESIS DOCTORAL
PARA LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE **DOCTOR**

MAYO 2018

BEATRIZ BARBAS BERNAO

DIRECTORES DE LA TESIS DOCTORAL:
**MARÍA DE LOS ÁNGELES MARTÍNEZ
CALVO**

ADRIÁN DE LA TORRE HARO

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES**

**PRESENCIA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS
PERSISTENTES Y CONTAMINANTES
EMERGENTES EN MUESTRAS DE AIRE
AMBIENTE URBANO**

Tesis Doctoral

Autora:

Beatriz Barbas Bernao

Licenciada en Ciencias Ambientales

Directores:

María de los Ángeles Martínez Calvo

Doctora en Ciencias Físicas

Adrián de la Torre Haro

Doctor en Ciencias Químicas

2018

TRIBUNAL

Tribunal nombrado por el Magfco. y Excmo. Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid, el día _____ de _____ de 2018.

Presidente: _____

Vocales: _____

Secretario: _____

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis Doctoral el día _____ de _____ de 2018 en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid.

Calificación _____

El Presidente

El Secretario

Los Vocales

A mis padres, Santos y Marifé, que son la brújula que orienta mi camino.

A mis hermanos, Javier y David, compañeros incansables de fatiga.

A Agus, el aire que me da vida para poder seguir andando.

AGRADECIMIENTOS

La realización de esta tesis doctoral ha supuesto un camino largo y con muchos baches, y no hubiera sido posible llegar a la meta sin el apoyo de muchas personas.

En primer lugar me gustaría darle las gracias a la Dra. M^a de los Ángeles Martínez, que me acogió en el grupo de Contaminantes Orgánicos Persistentes del CIEMAT. A pesar de la difícil situación que se planteaba me dio la oportunidad de realizar esta tesis doctoral, poniendo todos los medios a su alcance para que todo saliera adelante, y me ayudó a crecer profesional y personalmente. Gracias por permitirme trabajar en un excelente laboratorio, del que siempre guardaré buenos recuerdos.

También quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Adrián de la Torre, que me ofreció su apoyo en mis momentos más oscuros, y sin el cual esta tesis no habría visto la luz. Gracias por todas sus lecciones y consejos, y por todo el tiempo que le he robado. Si he aprendido aunque sea una pequeñísima parte de todos sus conocimientos y de su buen hacer, me daré por satisfecha.

Tengo que agradecer al resto de compañeras del grupo de COP (Bea, Diana, Esther, Irene y Paloma), el estar siempre dispuestas a ayudar y haberme enseñado sus buenas prácticas de laboratorio. Gracias por hacer tan agradable mi día a día.

A la Dra. Begoña Artíñano, por el equipo prestado para la realización de esta tesis y por permitirme utilizar su laboratorio para la pesada de filtros. Al resto de investigadores y compañeros del departamento, que me han aconsejado siempre que lo he necesitado y me han ayudado a cargar de aquí para allá los captadores: Alberto, Alfonso, Eli, Elías, Esther, José Luis, Juan Carlos, Manuel Pujadas, Marta y Paco.

Gracias al CIEMAT por permitirme comenzar mi carrera investigadora, a Aida (la mejor amiga invisible que he tenido nunca), Ángel, Antonio, Carlos, Celia, David, Eduardo, Juanlu, Marcos, Miguel, Nacho, Olga, Rafa, Rodrigo, Jose, Julio y Sandra, por todos los buenos momentos.

A Santi Trepas, de MCV S.A., por prestarme el rotámetro para medir el caudal de los captadores, y por todos los consejos sobre su utilización.

Y, por supuesto, a mi familia y amigos, por apoyarme siempre de forma incondicional. Especialmente a Agus, por estar a mi lado contra viento y marea.

RESUMEN

Los contaminantes orgánicos persistentes (COP) y los contaminantes emergentes (CE) con características de COP son compuestos de naturaleza tóxica, persistente y bioacumulativa, que se encuentran distribuidos tanto en matrices bióticas como abióticas, incluyendo el aire ambiente. En este último medio existe aún un gran desconocimiento acerca de sus niveles y de su fraccionamiento (distribución entre fase gas y materia particulada). En consecuencia, la presente Tesis Doctoral trata de aportar información relevante a este respecto, evaluando la presencia, niveles de concentración, perfiles, patrones de congéneres, estacionalidad y fuentes potenciales de varias familias de COP y CE junto con el contenido tóxico en aire ambiente urbano.

Para conseguir este objetivo se tomaron muestras en la ciudad de Madrid, utilizando dos métodos de captación, captadores activos y pasivos, en las que posteriormente se determinó el contenido de: policlodibenzo-p-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/F), policlorobifenilos (PCB), polibromodifenil éteres (PBDE), hexabromobenceno (HBBz), pentabromoetilbenceno (PBEB), 2,2',4,4',5,5'-hexabromobifenilo (BB-153), 1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxietano) (BTBPE), decabromodifeniletano (DBDPE), mirex, decloranes 602, 603, 604, 605 (dechlorane plus, DP) y clordano plus (CP). La fase gas y el material particulado se evaluaron de forma separada, discriminando entre partículas totales, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁. Adicionalmente se analizó la influencia de los parámetros meteorológicos en esta distribución, se determinó el contenido tóxico de PCDD/F y PCB similares a dioxinas y se evaluó el riesgo para la salud humana por la inhalación de PCDD/F, dlPCB, PBDE y DP. La utilización de los dos tipos de captadores permitió además comparar los resultados obtenidos con ambas metodologías.

Los PCB, PBDE, DP y PCDD/F se detectaron en todas las muestras analizadas, siendo los primeros los que presentaron mayor concentración. Los PCB se encontraron mayoritariamente en fase gas, mientras que los PBDE, DP y PCDD/F se asociaron principalmente a las partículas en suspensión, detectándose importantes diferencias en cuanto al tamaño de partícula entre las distintas familias y congéneres. El resto de contaminantes presentaron menor frecuencia de cuantificación, aunque todos se detectaron en, al menos, una de las muestras analizadas. En cuanto al contenido tóxico, los PCB similares a dioxinas presentaron mayores niveles de toxicidad que PCDD/F, observándose un bajo riesgo de

cáncer por inhalación de los compuestos evaluados en el área de estudio. A partir del estudio de los patrones de concentración, su evolución estacional, la influencia en estos de los parámetros meteorológicos y el ajuste a la ecuación de Clausius-Clapeyron, se identificaron las fuentes potenciales de COP y CE en muestras de aire ambiente urbano. Por último, se realizó una comparación de los resultados obtenidos con captadores activos y pasivos. Los resultados no arrojaron diferencias significativas entre los niveles de PBDE, DP y PCDD/F obtenidos con los dos tipos de muestreadores. Sin embargo, sí se obtuvieron diferencias entre los niveles de PCB, principalmente atribuibles a niveles máximos cuantificados durante los meses de primavera y verano con captadores activos, que no se corresponden con los niveles obtenidos mediante captación pasiva. Todos los resultados evidencian también la capacidad de los muestreadores pasivos para recolectar partículas.

ABSTRACT

Persistent organic pollutants (POPs) and emerging pollutants (EP) with POP characteristics are persistent, toxic and bioaccumulative compounds that are widely distributed both in biotic and abiotic matrices, including ambient air. There is still a great lack of knowledge about their air levels and gas-particle partitioning (distribution between gas phase and particulate matter). It is in this regard that the present study tries to provide relevant information, evaluating the presence, levels, profiles, congener patterns, seasonality, sources and toxic content of several families of COP and EP in urban ambient air.

For this purpose, several ambient air samples were collected in the city of Madrid, using high-volume active air samplers and passive air samplers. Samples obtained were analyzed to determine the content of the following contaminants: polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and furans (PCDD/Fs), polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromobenzene (HBBz), pentabromoethylbenzene (PBEB), 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl (BB-153), 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane (BTBPE), decabromodiphenyl ethane (DBDPE), Mirex, Dechlorane 602, 603, 604 and 605 (Dechlorane Plus, DP) and Chlordane Plus (CP). Gas phase and airborne particulate matter were studied separately, discriminating among various particle sizes (total suspended particles TSP, PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁). In addition, the influence of meteorological parameters on these results was analyzed. The toxic content of PCDD/F and dioxin-like PCBs, and the risk to human health as a result of the inhalation of PCDD/F, dlPCB, PBDE and DP, were also evaluated. The use of two types of samplers allowed the comparison of the results obtained with both methodologies.

PCBs, PBDEs, DP and PCDD/Fs were detected in all samples analyzed. PCBs were the major pollutants, which were mainly associated to the gas phase. On the other hand, PBDEs, DP and PCDD/Fs were mainly bounded to particulate matter. Great differences were detected among the studied congeners and families of pollutants with regard to particle size. The other compounds evaluated presented less frequency of quantification, although all of them were detected in at least one of the samples analyzed. With respect to toxic content, dioxin like PCBs were the main contributors, and the inhalation risk assessment concluded that the inhalation of PCDD/Fs, dlPCBs, PBDEs and DP pose a low cancer risk in the studied area.

Sources of POPs and emerging pollutants in urban ambient air were also identified from the study of congener patterns, seasonality, influence of meteorological parameters and Clausius-Clapeyron equation. Finally, results obtained with active and passive samplers were compared. No significant differences were found between PBDEs, DP and PCDD/Fs levels, nor in the toxic content. However, PCB concentrations showed significant differences between both types of samplers, due to maximum levels quantified during spring and summer months with the active ones, which do not correspond with levels obtained with passive samplers. All the results showed the ability of passive samplers to collect particles.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AEE	Aparatos eléctricos y electrónicos
AEMA	Agencia europea de medio ambiente
AEMET	Agencia estatal de meteorología
ATSDR	Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades
BB-153	2,2', 4,4', 5,5'-Hexabromobifenilo
BSEF	Bromine science and environmental forum
BTBPE	1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxietano)
BW	Peso corporal
C _i	Concentración del contaminante “i”
CAV	Captador de alto volumen
CLRTAP	Convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza
CE	Contaminantes emergentes
COP	Contaminante orgánico persistente
CP	Clordano plus
DE	Eficacia de deposición
Dec 602	Declorane 602
Dec 603	Declorane 603
Dec 604	Declorane 604
DF	Flujo de deposición de partículas inhaladas
DID	Dosis diaria inhalada
D _p	Diámetro aerodinámico. Diámetro de una esfera de densidad 1g/cm ³ , con la misma velocidad de caída debida a la fuerza gravitatoria en aire en calma que la partícula considerada, bajo las condiciones existentes de presión, temperatura y humedad (UNE 77213:1997)
DP	Declorane plus
EEUU	Estados Unidos de América
EI	Ionización electrónica
ET	Tiempo promedio de exposición
GFF	Filtro de fibra de vidrio
HBBz	Hexabromobenceno
HBCD	Hexabromociclododecano
HCBD	Hexaclorociclobutadieno

HQ	Coeficiente de riesgo
HRGC	High resolution gas chromatography
HRMS	High resolution mass spectrometry
ICRP	Comisión Internacional de Protección Radiológica
IF	Fracción inhalable de partículas en suspensión
IR	Tasa de inhalación
IGME	Instituto geológico y minero de España
INE	Instituto nacional de estadística
K _{OA}	Coeficiente de partición octanol-aire
K _P	Coeficiente de partición gas-partícula
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
MA	Muestreo activo
mo	Materia orgánica
MP	Muestreo pasivo
OMS	Organización mundial de la salud
PAS	Captador pasivo
PBB	Polibromobifenilos
PBDE	Polibromodifenil éteres
PBEB	Pentabromoetilbenceno
PCB	Policlorobifenilos
PCDD	Policlorodibenzo-p-dioxinas
PCDF	Policlorodibenzo furanos
PFOA	Ácido perfluorooctanoico
PFOS	Sulfonato de perfluorooctano
PIB	Producto interior bruto
P _L	Presión de vapor del líquido subenfriado
PM	Materia particulada en suspensión (particulate matter)
PM ₁₀	Materia particulada en suspensión con Dp < 10 µm
PM _{2,5}	Materia particulada en suspensión con Dp < 2,5 µm
PM ₁	Materia particulada en suspensión con Dp < 1 µm
ppt	Partes por trillón
PST	Materia particulada total en suspensión
PUF	Espuma de poliuretano
SD	Desviación estándar

TDI	Ingesta diaria tolerable
TEF	Factor de equivalencia tóxica
TEQ	Equivalentes tóxicos totales
UNEP	United Nations Environment Programme
URSS	Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas
US EPA	Agencia de protección del medio ambiente de Estados Unidos de América
V	Frecuencia respiratoria

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	I
RESUMEN.....	III
ABSTRACT	V
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	VII
ÍNDICE	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE TABLAS	XXI
1.-INTRODUCCIÓN	1
1.1.- PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA	1
1.2.- VIGILANCIA DE LA CALIDAD DEL AIRE.....	2
1.3.- CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES.....	4
1.4.- CONTAMINANTES ANALIZADOS.....	7
1.4.1.- Policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD) y policlorodibenzofuranos (PCDF).....	8
1.4.2.- Policlorobifenilos o bifenilos policlorados (PCB).....	9
1.4.3.- Retardantes de llama halogenados	11
1.5.- LEGISLACIÓN	21
1.5.1.- Legislación de aplicación internacional.....	21
1.5.2.- Legislación de aplicación en la Unión Europea	22
1.5.3.- Legislación de aplicación en España	23
2.-OBJETIVOS	27
2.1.- OBJETIVO GENERAL.....	27
2.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3.-MATERIAL Y MÉTODOS.....	31
3.1.- DISEÑO EXPERIMENTAL	31
3.2.- MUESTREO.....	33
3.2.2.- Muestreo con captadores activos de alto volumen	38
3.2.3.- Muestreo con captadores pasivos	41

3.3.-	ANÁLISIS QUÍMICO	45
3.3.1.-	Acondicionamiento	46
3.3.2.-	Extracción.....	47
3.3.3.-	Purificación y fraccionamiento	47
3.3.4.-	Análisis instrumental y cuantificación.....	48
3.4.-	ANÁLISIS DE DATOS.....	51
4.-	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1.-	PERFIL DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES. CONCENTRACIONES TOTALES OBTENIDAS CON MUESTREADORES ACTIVOS DE ALTO VOLUMEN	56
4.2.-	POLICLOROBIFENILOS	59
4.2.1.-	Policlorobifenilos indicadores.....	65
4.2.2.-	Policlorobifenilos similares a dioxinas.....	73
4.3.-	RETARDANTES DE LLAMA HALOGENADOS	83
4.3.1.-	Polibromodifenil éteres	85
4.3.2.-	Retardantes de llama bromados no PBDE	99
4.3.3.-	Decloranes y compuestos relacionados	104
4.4.-	DIOXINAS Y FURANOS.....	109
4.5.-	CONTENIDO TÓXICO E IMPLICACIONES PARA LA SALUD HUMANA	124
4.5.1.-	Contenido tóxico de dioxinas y furanos	125
4.5.2.-	Contenido tóxico de policlorobifenilos similares a dioxinas	131
4.5.3.-	Implicaciones para la salud humana.....	136
4.6.-	RELACIONES ENTRE CONTAMINANTES	141
4.7.-	COMPARACIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS CON MUESTREADORES ACTIVOS Y PASIVOS	144
4.7.1.-	Policlorobifenilos.....	146
4.7.2.-	Retardantes de llama halogenados	150
4.7.3.-	Dioxinas y furanos	153
4.7.4.-	Contenido tóxico.....	156
5.-	CONCLUSIONES.....	161
6.-	BIBLIOGRAFIA	167
7.-	ANEXOS	213
7.1.-	ANEXO I: CONDICIONES METEOROLÓGICAS DE LOS MUESTREOS.....	213

7.2.-	ANEXO II: PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS ANALIZADOS Y RELACIÓN DE PATRONES UTILIZADOS	215
7.3.-	ANEXO III: CONCENTRACIONES DE COP EN AIRE. RELACIÓN ENTRE CONTAMINANTES.....	218
7.4.-	ANEXO IV: POLICLOROBIFENILOS	227
7.5.-	ANEXO V: RETARDANTES DE LLAMA HALOGENADOS.....	238
7.6.-	ANEXO VI: POLICLORODIBENZO-P- DIOXINAS Y POLICLORODIBENZO FURANOS	249
7.7.-	ANEXO VII: CONTENIDO TÓXICO	260
7.8.-	ANEXO VIII: PUBLICACIONES	263
7.8.1.-	<i>Gas/particle partitioning and particle size distribution of PCDD/Fs and PCBs in urban ambient air.....</i>	263
7.8.2.-	<i>Traditional and novel halogenated flame retardants in urban ambient air: gas-particle partitioning, size distribution and health implications</i>	264
7.8.3.-	<i>Fraccionamiento de contaminantes orgánicos persistentes en aire urbano de Madrid: fase gas y fase particulada.</i>	265
7.9.-	ANEXO IX: OTROS TRABAJOS PUBLICADOS RELACIONADOS CON LA INVESTIGACIÓN	277

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura química de (a) PCDD y (b) PCDF.....	8
Figura 2.	Estructura química de los PCB	10
Figura 3.	Estructura química de los PBB (a) y del BB-153 (b)	12
Figura 4.	Estructura química de los PBDE.....	13
Figura 5.	Estructura química del DBDPE (a) y del BDE-209 (b)	15
Figura 6.	Estructura química del BTBPE.....	16
Figura 7.	Estructura química del PBEB	17
Figura 8.	Estructura química del HBBz	18
Figura 9.	Estructura química del mirex.....	18
Figura 10.	Estructura química del Dec 602 (a), Dec 603 (b), Dec 604 (c), syn-DP (d) y anti-DP (e).....	19
Figura 11.	Estructura química del clordano plus	21
Figura 12.	Localización de la zona de estudio en la Península Ibérica y en la Comunidad de Madrid (fuente: CAM y UCM, 2002)	34
Figura 13.	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de material particulado (PST, PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, y PM_1) en suspensión en aire ambiente durante el año 2013 en el lugar de muestreo	36
Figura 14.	Captadores de alto volumen con distintos cabezales (arriba) y toberas utilizadas (abajo): (a) PM_{10} , (b) $\text{PM}_{2,5}$ y (c) PM_1	40
Figura 15.	Curva teórica de acumulación en un captador pasivo	42
Figura 16.	Detalle del PUF (a) $t=0$ y (b) $t=$ fin del muestreo; (c) captadores pasivos colocados en el punto de muestreo (flechas amarillas indicando el flujo teórico de aire)	43
Figura 17.	Frecuencia de cuantificación ($>\text{LOD}/n$ %; MA) para cada contaminante.	56
Figura 18.	Diagramas de cajas y bigotes de la concentración total (pg/m^3 ; PUF+PST) de TPCB, TPBDE, decloranes, BFR no PBDE y TPCDD/F	57
Figura 19.	Diagramas de cajas y bigotes de la concentración total (pg/m^3 ; PUF+PST) de TiPCB, TmoPCB, TnoPCB y TPCB por estación y media anual.....	61

Figura 20. Gráficos de regresión lineal del logaritmo natural de la presión parcial (P_a) de las concentraciones en fase gas de PCB-77, PCB-81, PCB-126, PCB-169, PCB-189, PCB-28, PCB-52 y PCB-101 frente a la inversa de la temperatura absoluta (ecuación de Clausius-Clapeyron).	63
Figura 21. Diagramas de cajas y bigotes de TiPCB en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1	66
Figura 22. Diagramas estacionales de cajas y bigotes de TiPCB (pg/m^3) en (a) PUF y (b) PST	67
Figura 23. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de iPCB (PUF+PST)	68
Figura 24. Contribución anual media (%) de los congéneres de iPCB en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1	69
Figura 25. Fraccionamiento (%) de los congéneres de iPCB entre PUF y PST	69
Figura 26. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de iPCB en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1	71
Figura 27. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración (pg/m^3) de los iPCB mayoritarios (PCB-101 y PCB-52) en el PUF	72
Figura 28. Diagramas de cajas y bigotes de (a) $TmoPCB$ y (b) $TnoPCB$ en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1	75
Figura 29. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de dIPCB (PUF+PST)	78
Figura 30. Contribución anual media (%) de los congéneres de dIPCB en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1	79
Figura 31. Fraccionamiento (%) de los congéneres de dIPCB entre PUF y PST	80
Figura 32. Contribución estacional media (%) de los congéneres mayoritarios de dIPCB en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1	81
Figura 33. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración total (pg/m^3 ; PUF+PST) de TPBDE, BB-153, PBEB, TDP y mirex por estación y media anual	84
Figura 34. Diagramas de caja y bigotes para (a) TPBDE, (b) BDE-209, (c) BDE-99 y (d) BDE-47 en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1	88

Figura 35. Gráficos de regresión lineal del logaritmo de (a) la presión de vapor del líquido subenfriado P_L y de (b) coeficiente de partición octanol-aire (K_{OA}), versus el logaritmo del coeficiente de partición gas-partícula (K_p) de PBDE en TSP, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1	90
Figura 36. Contribución (%) anual y estacional media de los congéneres de PBDE (PUF+PST)	91
Figura 37. Gráficos de regresión lineal del logaritmo natural de la presión parcial (P_a) de las concentraciones en fase gas de BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-28 y PBEB frente a la inversa de la temperatura absoluta (ecuación de Clausius-Clapeyron).93	
Figura 38. Contribución anual media (%) de los congéneres de PBDE en las distintas matrices (PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1)	95
Figura 39. Evolución estacional del patrón de PBDE en las distintas matrices (PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1)	96
Figura 40. Fraccionamiento (%) de los congéneres de PBDE entre PUF y PST	97
Figura 41. Fracción de PBDE ligada al material particulado en suspensión (ϕ ,%) versus log K_{OA} , a 18 °C (temperatura media anual), para las muestras de TSP, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1	98
Figura 42. Evolución estacional del fraccionamiento PUF-PST del BB-153. Se incluyen también la temperatura y humedad relativa media para cada periodo	102
Figura 43. Diagramas de cajas y bigotes para (a) TDP, (b) f_{anti} , (c) anti-DP y (d) syn-DP en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1	105
Figura 44. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración total (pg/m^3 ; PUF+PST) de TPCDD, TPCDF, y TPCDD/F por estación y media anual	110
Figura 45. Diagramas de cajas y bigotes de TPCDD/F en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1 ..	113
Figura 46. Gráficos de regresión lineal del logaritmo de (a) la presión de vapor del líquido subenfriado (P_L) y de (b) coeficiente de partición octanol-aire (K_{OA}), versus el logaritmo del coeficiente de partición gas-partícula (K_p) de PCDD/F en TSP, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1	116

Figura 47. Fracción estimada de PCDD/F ligada al material particulado en suspensión (ϕ ,%) versus $\log K_{OA}$, a 18 °C (temperatura media anual), para un contenido teórico de 10%, 20% y 30% de materia orgánica (mo) en TSP, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	117
Figura 48. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de PCDD/F (PUF+PST)	118
Figura 49. Contribución anual media (%) de los congéneres de PCDD/F en PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	119
Figura 50. Fraccionamiento anual medio (%) de los congéneres de PCDD/F en PUF y PST	120
Figura 51. Contribución estacional media (%) de los congéneres de PCDD/F en PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} , PM ₁	122
Figura 52. Diagramas de cajas y bigotes de los niveles de toxicidad en la concentración total (fg-TEQ ₀₅ /m ³ ; PUF+PST) de TPCDD, TPCDF y TPCDD/F por estación y anual	126
Figura 53. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de PCDD/F a la toxicidad de la concentración total (PUF+PST)	127
Figura 54. Contribución anual media (%) al contenido tóxico de los congéneres de PCDD/F en PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	128
Figura 55. Contribución estacional y anual media (%) de los congéneres de PCDD/F a la toxicidad en PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	129
Figura 56. Diagramas de cajas y bigotes de la toxicidad (WHO ₀₅ -TEQ, fg/m ³) de TPCDD y TPCDF en PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	130
Figura 57. Diagramas de cajas y bigotes de los niveles de toxicidad en la concentración total (fg-TEQ ₀₅ /m ³ ; PUF+PST) de TnoPCB, TmoPCB y TdlPCB por estación.....	131
Figura 58. Diagramas de cajas y bigotes para la toxicidad (WHO ₀₅ -TEQ, fg/m ³) de TnoPCB y TmoPCB en PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	132
Figura 59. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de dlPCB a la toxicidad de la concentración total (PUF+PST)	133
Figura 60. Contribución anual media (%) al contenido tóxico de los congéneres de dlPCB en PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	134

Figura 61. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de dIPCB en PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	135
Figura 62. Resultados obtenidos del ACP. Gráficos de dispersión de cada variable referida a cada componente (a, c, y e) y de cada muestra de acuerdo a su puntuación en cada componente (b, d y f). Las muestras se han etiquetado con el número de muestreo y agrupado de acuerdo a la estación a la que corresponden (invierno, azul; primavera, verde; verano, amarillo; otoño, naranja)	142
Figura 63. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración (pg/m ³ ; captadores pasivos) de TPCB, TPBDE, decloranos y TPCDD/F.....	145
Figura 64. Frecuencia de cuantificación (>LOD/n %; MP) para cada contaminante.....	145
Figura 65. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración (pg/m ³) de TiPCB, TmoPCB y TnoPCB obtenida con captadores de alto volumen (PUF+PST) y captadores pasivos	147
Figura 66. Medianas de concentración (pg/m ³) de TnoPCB, TmoPCB y TiPCB en captadores pasivos y activos (MP = Muestreo Pasivo; MA = Muestreo Activo)	148
Figura 67. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de iPCB (captadores pasivos).....	149
Figura 68. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de dIPCB (captadores pasivos)	149
Figura 69. Medianas de concentración (pg/m ³) de TPBDE, BDE-209, BDE-47 y BDE-99 en captadores pasivos y activos (MP = Muestreo Pasivo; MA = Muestreo Activo).....	151
Figura 70. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración (pg/m ³) de TPBDE y TDP obtenida con captadores de alto volumen (PUF+PST) y captadores pasivos.....	152
Figura 71. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de PBDE (captadores pasivos)	152
Figura 72. Medianas de concentración (pg/m ³) de TDP, syn-DP y anti-DP en captadores pasivos y activos (MP = Muestreo Pasivo; MA = Muestreo Activo)	153
Figura 73. Diagramas de cajas y bigotes de las concentraciones (pg/m ³) de TPCDD/F obtenidas con captadores de alto volumen (PUF+PST) y captadores pasivos	154

Figura 74. Medianas de concentración (pg/m^3) de TPCDD, TPCDF y TPCDD/F en captadores pasivos y activos (MP = Muestreo Pasivo; MA = Muestreo Activo)	155
Figura 75. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de PCDD/F (captadores pasivos)	156
Figura 76. Diagramas de cajas y bigotes del contenido tóxico ($\text{WHO}_{05}\text{-TEQ}$, fg/m^3) de TPCDD/F y TdlPCB obtenidos con captadores de alto volumen (PUF+PST) y captadores pasivos.....	156
Figura 77. Medianas de contenido tóxico ($\text{WHO}_{05}\text{-TEQ}$, fg/m^3) de TPCDD/F y TdlPCB en captadores pasivos y activos (MP = Muestreo Pasivo; MA = Muestreo Activo)	157

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Compuestos incluidos en los Anexos A, B y C del Convenio de Estocolmo según su año de incorporación	6
Tabla 2. Normativa europea relacionada con calidad del aire y COP	23
Tabla 3. Legislación española relacionada con COP.....	24
Tabla 4. Cronograma de las actividades desarrolladas durante el presente estudio	28
Tabla 5. Detalle de los muestreos activos (MA) y pasivos (MP): código, fecha de inicio/fin y relación de muestras obtenidas.....	32
Tabla 6. Detalle de las fechas (días aislados e intervalos) de los episodios (africanos, de combustión de biomasa y europeos) que con alta probabilidad pueden haber afectado a los niveles de partículas en superficie en la zona centro de la península (MAGRAMA, 2014)	37
Tabla 7. Predicción de la concentración de polvo en superficie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de origen africano. Días con posible afección de este fenómeno (negrita) y promedio de concentración atribuible al mismo (paréntesis)	38
Tabla 8. Principales características de los métodos instrumentales utilizados.....	49
Tabla 9. Recuperaciones medias (media $\pm$ SD) obtenidas en este estudio.....	51
Tabla 10. Concentraciones (pg/m^3) totales (PUF+PST) obtenidas con los captadores de alto volumen	58
Tabla 11. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo – máximo (pg/m^3) y frecuencia de cuantificación) de los datos de concentración total de PCB (CAV, PUF+PST).....	59
Tabla 12. Parámetros de regresión de la ecuación de Clausius-Clapeyron.....	64
Tabla 13. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo-máximo (pg/m^3) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales de TiPCB en el PUF, PST, PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM_1	66

Tabla 14. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo-máximo (pg/m ³) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales de TmoPCB en el PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	76
Tabla 15. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo-máximo (pg/m ³) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales de TnoPCB en el PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	76
Tabla 16. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo – máximo (pg/m ³) y frecuencia de cuantificación) de los datos de concentración total de retardantes de llama con frecuencia de cuantificación superior al 50 % (CAV, PUF+PST).....	83
Tabla 17. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo-máximo (pg/m ³) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales de TPBDE en el PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	86
Tabla 18. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo – máximo (pg/m ³) y frecuencia de cuantificación) de los datos de concentración total de dioxinas y furanos (CAV, PUF+PST)	109
Tabla 19. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo-máximo (pg/m ³) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales de TPCDD en el PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	112
Tabla 20. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo-máximo (pg/m ³) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales de TPCDF en el PUF, PST, PM ₁₀ , PM _{2,5} y PM ₁	112
Tabla 21. Fraccionamiento (%; media $\pm$ SD) estacional de TPCDD, TPCDF y TPCDD/F entre PUF y PST	115
Tabla 22. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo – máximo (fg-TEQ ₀₅ /m ³) y frecuencia de cuantificación) de los datos de contenido tóxico en la concentración total de dioxinas, furanos y policlorobifenilos similares a dioxinas (CAV, PUF+PST)	124
Tabla 23. Flujos de deposición (DF; pg/h) y coeficientes de riesgo (HQ) obtenidos para las partículas entre PM _{2,5} y PM ₁₀	139
Tabla 24. Flujos de deposición (DF; pg/h) y coeficientes de riesgo (HQ) obtenidos para las partículas entre PM ₁ y PM _{2,5}	140

Tabla 25. Matriz de componentes. Método de extracción por Análisis de Componentes Principales y rotación Varimax con normalización Kaiser.....	141
--	-----

CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Problemática ambiental de la contaminación atmosférica

La contaminación del aire no es algo reciente, ya que ha existido desde tiempos remotos (Brimblecombe, 1999). Sin embargo, desde la Revolución Industrial la calidad del aire que respiramos ha ido deteriorándose de manera más acelerada, debido principalmente a una producción industrial y energética ligada a los combustibles fósiles (Pöschl, 2005). Adicionalmente, el gran desarrollo de la industria química orgánica a partir de la Segunda Guerra Mundial ha propiciado la producción creciente de sustancias potencialmente contaminantes, muchas de las cuales son emitidas al aire ambiente, lo que conlleva una serie de efectos adversos sobre la salud humana y los ecosistemas naturales y antrópicos (AEMA, 1998; MAGRAMA, 2012).

Las consecuencias negativas de los contaminantes atmosféricos sobre la salud humana han sido ampliamente estudiadas en las últimas décadas (WHO, 2005, 2006a, 2006b, 2007, 2008, 2013a; Brunekreef y Holgate, 2002; Fenger, 2009; Genc et al., 2012). La mayoría de los impactos estudiados se centran en desórdenes respiratorios y cardiovasculares, con efectos desde leves o moderados (dificultad para respirar, irritación de ojos, nariz o garganta, tos) hasta severos (enfermedad obstructiva pulmonar crónica, cardiopatías, cáncer de pulmón, muerte), dependiendo de los contaminantes y de la exposición a los mismos (AEMA, 2013a). Existe además una evidencia creciente de otros problemas causados por los contaminantes atmosféricos, como efectos sobre el feto en gestación (retraso de su crecimiento, incremento del riesgo de padecer futuras alergias y asma tras el nacimiento, parto prematuro, abortos), impactos en el sistema nervioso (problemas de memoria, temblor de las manos, visión borrosa, dificultades en el habla), efectos sobre el aparato urinario (daños en el riñón, incremento del riesgo de producción de cálculos renales), y trastornos en el aparato digestivo y el hígado (AEMA, 2013a; Kampa y Castanas, 2008; WHO, 2005, 2006a).

Los ecosistemas también se ven afectados negativamente por la contaminación atmosférica. La introducción de sustancias con nitrógeno y azufre provoca lluvia ácida y eutrofización de lagos y ríos. Otros contaminantes como los metales pesados y algunas sustancias orgánicas pueden producir severos impactos en las especies debido a su alta toxicidad (necrosis de los tejidos y reducción del crecimiento vegetal, problemas reproductivos y disminución de la biodiversidad) (AEMA, 2013a). Se estima

que dos tercios de los lugares protegidos de la Red Natura 2000 (Red Ecológica Europea de Áreas de Conservación de la Biodiversidad) se encuentran amenazados actualmente de forma severa por la contaminación atmosférica (EC, 2013).

Los impactos anteriormente mencionados sobre la salud y los ecosistemas ocasionan grandes pérdidas económicas. Los costes directos (incluyendo daños a los cultivos y a estructuras antrópicas), se estiman en 23 billones de euros anuales en Europa. Si se tienen en cuenta las externalidades, estos costes alcanzan cifras de entre 330 y 940 billones de euros anuales (alrededor de un 4% del PIB de la Unión Europea) (EC, 2014).

Todos los efectos anteriores son especialmente graves en las zonas urbanas (Fenger, 1999; Gurjar et al., 2008). Esto se debe a que son áreas muy pobladas en las que se dan actividades potencialmente contaminantes, como la producción y uso de energía eléctrica, el tráfico rodado, y las calefacciones y quema de biomasa de uso doméstico (Mage et al., 1996; Mayer, 1999; AEMA, 2013a, AEMA, 2013b). Los problemas expuestos se agravan además debido a la contaminación transfronteriza, ya que los países son a la vez emisores y receptores de sustancias nocivas a través de diversos medios, entre los que se encuentra el aire ambiente (WHO, 2006b, 2007, 2008).

1.2.- Vigilancia de la calidad del aire

En Europa la inquietud sobre el deterioro de la calidad del aire comenzó a cobrar importancia sobre todo a partir de 1970, cuando se extendió la alarma generalizada por el impacto medioambiental de los productos químicos en el aire y el medio acuático (AEMA, 1998). La Unión Europea introdujo políticas y medidas relacionadas con la calidad del aire, que incluían su evaluación mediante sistemas de medición y de modelización. Estas medidas se basan en el hecho de que el aire ambiente constituye una matriz ideal para monitorizar contaminantes por varias razones: (i) se trata de un medio relativamente homogéneo y bien mezclado, lo que posibilita el establecimiento de niveles de contaminación de fondo, (ii) presenta tiempos de respuesta muy cortos con respecto a cambios en las emisiones atmosféricas, permitiendo la identificación de fuentes de contaminación, (iii) constituye un punto de entrada en las cadenas tróficas, a través de la deposición (tanto seca como húmeda) y el intercambio entre el aire y la superficie terrestre, y (iv) los resultados de su estudio se pueden utilizar como datos de entrada para los modelos de calidad del aire.

En España la evaluación de la calidad del aire se realiza mediante redes (gestionadas por las comunidades autónomas y en algunos casos por entidades locales) y modelos de simulación. Estas redes de calidad de aire realizan una vigilancia mediante mediciones de determinadas sustancias, existiendo actualmente más de 600 estaciones fijas de medición (MAGRAMA, 2013a). Los principales contaminantes considerados son el dióxido de azufre (SO_2), el dióxido de nitrógeno (NO_2), los óxidos de nitrógeno (NO_x), la materia particulada PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ (partículas de diámetro aerodinámico inferior a 10 micras y a 2,5 micras, respectivamente), el ozono troposférico (O_3), el monóxido de carbono (CO), ciertos metales pesados como plomo (Pb), arsénico (As), cadmio (Cd) y níquel (Ni), y compuestos orgánicos como benceno (C_6H_6) y benzo(a)pireno (B(a)P). También se realizan mediciones de amoníaco en algunas estaciones, y de compuestos orgánicos volátiles (COV) y compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas) (MAGRAMA, 2015). Gracias a los esfuerzos realizados en la monitorización se han producido en los últimos años importantes avances en cuanto al control ambiental de algunos de estos contaminantes, especialmente: dióxido de azufre, plomo, monóxido de carbono y benceno (AEMA, 2013a). Sin embargo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) destaca que aún resulta imprescindible profundizar en el estudio de determinados contaminantes atmosféricos como el ozono (O_3), la materia particulada en suspensión (PM) y el dióxido de nitrógeno (NO_2). De estos contaminantes, la OMS señala que la materia particulada es el contaminante de mayor prioridad (WHO, 2013a).

El término “materia particulada” (PM, *Particulate Matter*) se refiere a la materia sólida o líquida en suspensión en el aire, en la cual se encuentran adsorbidos y/o absorbidos gran cantidad de compuestos: agua, metales, contaminantes orgánicos e inorgánicos, iones, y material de origen biológico, entre otros (Daisey, 1980; Kampa y Castanas, 2008). Su comportamiento en el medio y su influencia en la salud humana dependen de sus características físico-químicas, siendo una de las más importantes el tamaño de partícula (Pöschl, 2005). En función de su origen se podrán generar partículas con distintos tamaños, con composiciones y propiedades ópticas diferentes y sujetas a mecanismos de movilización y eliminación atmosférica diferentes (Seinfeld y Pandis, 2006). El material particulado de mayor tamaño será más proclive a sufrir procesos de sedimentación, depositándose en zonas más cercanas a su lugar de liberación. Por el contrario las partículas en suspensión más pequeñas son capaces de viajar grandes distancias (Lohmann y Jones, 1998) y presentan una mayor capacidad de penetración y deposición en el cuerpo humano, pudiendo llegar a los alveolos ($\text{PM} \approx 1 \mu\text{m}$) e incluso a la sangre ($\text{PM} < 0,1 \mu\text{m}$) distribuyéndose así por todos los

órganos y provocando respuestas inflamatorias y trastornos respiratorios y cardiovasculares (Brown et al., 1950; Heyder et al., 1986; Oberdörster, 2001; Oberdörster et al., 2005; Liu et al., 2013; Díaz-Robles et al., 2014). Por este motivo existe un gran consenso entre la comunidad científica en cuanto a la necesidad de focalizar esfuerzos en el estudio de la composición, fuentes y comportamiento de las partículas más pequeñas (PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1) ya que las partículas superiores a estas ($>PM_{10}$) pueden ser eliminadas más fácilmente, no resultando tan peligrosas para la salud de las personas.

1.3.-Contaminantes Orgánicos Persistentes

Además de los contaminantes evaluados por las redes de vigilancia de la calidad del aire, existen otros compuestos potencialmente nocivos que se han detectado en el aire ambiente, pero de los cuales hay aún muy poca información (AEMA, 1998). Debido a su naturaleza semivolátil algunos de estos compuestos pueden encontrarse tanto en forma gaseosa como ligados al material particulado en suspensión (PM). Entre ellos se encuentran los denominados Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), que son especialmente peligrosos por sus efectos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente debido a que presentan las siguientes características: toxicidad, persistencia, bioacumulación y transporte a larga distancia (UNEP 2001, Holgate et al., 1999; AEMA, 2003; Kampa y Castanas, 2008; AEMA, 2013a).

La mayoría de COP son solubles en lípidos y se concentran en el tejido adiposo y órganos grasos de los seres vivos, alcanzándose niveles en estos tejidos más elevados que los del medio que les rodea (bioacumulación). Esta característica también implica que las especies que se encuentran en la cima de la cadena trófica (como el ser humano) pueden presentar cantidades de COP más elevadas que las especies que se encuentran en la base (biomagnificación), debido a una ingesta continuada de alimento contaminado con estos compuestos. La presencia de COP en los seres vivos puede implicar graves efectos tóxicos, relacionados con disrupción endocrina, cáncer y alteraciones del sistema inmune, del sistema nervioso, del aparato reproductor, y del comportamiento (Birnbaum, 1995; Vallack et al., 1998; WFPFA, 2000; Darnerud, 2003; WHO, 2013b). Los COP pueden ser transportados por el aire, por el agua y las especies migratorias a través de las fronteras internacionales, pudiendo ser depositados muy lejos de sus lugares de origen y acumulándose en los ecosistemas terrestres y acuáticos. Poseen un gran potencial de transporte a larga distancia a través de la atmósfera debido a su naturaleza semivolátil, emigrando a nivel global desde

zonas con temperaturas cálidas (evaporación > deposición), hacia latitudes más altas (evaporación < deposición) en las que condensan (Wania y Mackay, 1996). El aire es por tanto la principal ruta de transporte para muchos COP (Fernández y Grimalt, 2003; Gouin et al., 2004).

Para hacer frente a los efectos adversos que puedan presentar los COP en el medio ambiente y la salud humana, en el año 2001 se firmó el Convenio de Estocolmo. Este convenio, en vigor en España desde el 26 de agosto de 2004 (CE, 2004; IRCE, 2004), establece una serie de medidas para regular la producción, uso, importación y exportación de COP (UNEP, 2001). Inicialmente el Convenio de Estocolmo incluyó 12 sustancias conocidas como la “docena sucia” (ver Tabla 1), las cuales quedan clasificadas en tres anexos: Anexo A (eliminación), Anexo B (restricción) y Anexo C (sustancias de producción no intencional). El Convenio incluye un Anexo D en el que se contempla la posibilidad de añadir nuevos COP bajo propuesta de alguna de las Partes, si se demuestra la toxicidad, persistencia, bioacumulación y transporte a larga distancia del compuesto propuesto. De acuerdo a este anexo se han ido incorporando contaminantes en 2009, 2011, 2013 y 2015 (COP, 2009, 2011, 2013, 2015) tal y como se recoge en la Tabla 1, estándose revisando en la actualidad los siguientes compuestos: mezcla comercial decabromidifeniléter (c-decaBDE), dicofol, parafinas cloradas de cadena corta y el ácido perfluorooctanoico (PFOA), sus sales y compuestos relacionados (UNEP, 2001).

Aunque algunos COP pueden ser generados de manera no intencional (dioxinas y furanos) la mayoría de ellos son sintetizados por la industria química para, a priori, mejorar la calidad de vida de las personas (pesticidas, herbicidas, retardantes de llama, plastificantes, agentes hidrófobos, etc), respondiendo a las demandas del mercado y de los procesos productivos, e incluso para cumplir la legislación en materia de seguridad (uso de retardantes de llama en aparatos eléctricos y electrónicos, textiles y construcción entre otros; RD 314/2006). Sin embargo, en la mayoría de los casos, la producción y utilización de estos químicos no se ha visto precedida de la realización de los estudios necesarios en cuanto a las implicaciones que la presencia de estos COP puedan presentar para la salud de las personas y el medio ambiente una vez se incorporen a él. Es en este punto donde la comunidad científica focaliza grandes esfuerzos en la determinación de compuestos químicos, que aunque pueden haber sido utilizados durante muchos años, no se creían anteriormente perjudiciales para la salud. De esta manera se descubren, analizan y estudian contaminantes emergentes, los cuales una vez queden demostrados sus efectos adversos (toxicidad, bioacumulación, persistencia y

transporte a larga distancia en el caso de los COP) pueden verse sujetos a regulaciones por parte de las autoridades competentes. No obstante, la industria una vez más, sometida a las demandas del mercado y legislación en materia de seguridad, se ve forzada a la síntesis de nuevos compuestos para sustituir aquellos que se prohíben, desarrollándose una espiral en la que los tres agentes principales (industria, poder legislativo y comunidad científica) se ven obligados a participar.

Tabla 1. Compuestos incluidos en los Anexos A, B y C del Convenio de Estocolmo según su año de incorporación

Año	Anexo A	Anexo B	Anexo C
2001*	aldrina, clordano, dieldrina, endrina, heptacloro, mirex, hexaclorobenceno, policlorobifenilos (PCB), toxafeno	DDT	hexaclorobenceno, PCB, policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD) y policlorodibenzofuranos (PCDF)
2009	clordecona, hexabromobifenilo, éter de tetrabromodifenilo y éter de pentabromodifenilo, éter de hexabromodifenilo y éter de heptabromodifenilo α , β y γ – Hexaclorociclohexano Pentaclorobenceno	sulfonato de perfluorooctano (PFOS) y sus sales	pentaclorobenceno
2011	endosulfán de calidad técnica e isómeros conexos		
2013	hexabromociclododecano (HBCD)		
2015	hexaclorobutadieno (HCBD), pentaclorofenol (junto con sus sales y ésteres), naftalenos policlorados		naftalenos policlorados

* COP iniciales conocidos como la “docena sucia”

La presencia de los COP en el aire ambiente se conoce desde hace tiempo, sin embargo existe un vacío de conocimientos relativo a su distribución en este medio (fraccionamiento), la influencia de los parámetros ambientales en el mismo y las implicaciones que estas variaciones puedan significar sobre los niveles máximos de concentración y/o toxicidad que se establezcan para asegurar la salud de las personas y el medio ambiente. Hasta ahora la mayoría de los estudios que han evaluado COP en aire lo han hecho combinando las dos fases (fase gas y fase particulada; Gans et al., 2007; Mari et al., 2008a; Wang, et al., 2010a; Min et al., 2013) y es aquí donde el presente estudio trata de

aportar información relevante, no solo de la presencia de contaminantes orgánicos persistentes tanto en la fase gas como en las distintas fracciones de la fase particulada, sino también analizando la influencia de parámetros meteorológicos en esta distribución y cómo pueden estos afectar a los niveles de contenido tóxico medidos en las distintas matrices.

1.4.-Contaminantes analizados

En el presente estudio se evaluaron tanto contaminantes orgánicos persistentes como contaminantes emergentes con características de COP: policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD), policlorodibenzofuranos (PCDF), policlorobifenilos (PCB), polibromodifenil éteres (PBDE), decloranes y compuestos relacionados (mirex, Dec 602, Dec 603, Dec 604, Dec 605 o declorane plus (DP), y clordano plus o CP), decabromodifenil etano (DBDPE), pentabromoetilbenceno (PBEB), hexabromobenceno (HBBz), 2,2', 4,4', 5,5',-hexabromobifenilo (BB-153), y bis 1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxietano) (BTBPE). Los congéneres e isómeros analizados fueron los siguientes:

- **TPCDD (congéneres sustituidos en las posiciones 2,3,7,8):** suma de 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y OCDD.
- **TPCDF (congéneres sustituidos en las posiciones 2,3,7,8):** suma de 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, OCDF.
- **TPCDD/F:** suma de TPCDD y TPCDF
- **TnoPCB:** suma de CB-77, -81, -126, -169.
- **TmoPCB:** suma de CB-105, -114, -118, -123, -156, -157, -167 y -189.
- **TdlPCB:** suma de TnoPCB y TmoPCB.
- **TiPCB:** suma de CB-28, 52, -101, -138, -153, -180.
- **TPCB:** suma de TdlPCB y TiPCB
- **TPBDE:** suma de BDE-17, -28, -30, -47, -66, -77, -85, -99, -100, -119, -126, -138, -139, -140, -153, -154, -156&169, -171, -180, -183, -184, -191, -196, -197, -201, -203, -204, -205, -206, -207, -208, -209.
- **TDP:** suma *syn*-DP y *anti*-DP.

1.4.1.- Policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD) y policlorodibenzofuranos (PCDF)

Las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD) y los policlorodibenzofuranos (PCDF) son contaminantes orgánicos de producción no intencional, que se obtienen como impurezas en procesos industriales en los que intervienen compuestos clorados (por ejemplo producción de clorofenol, Hutzinger y Blumich, 1985). También son emitidos a la atmósfera en procesos de combustión de sustancias que contienen cloro, como incineración de residuos o producción de acero y hierro, entre otros (WHO, 1993; WHO, 2000a). Pueden originarse además de forma natural en erupciones volcánicas y fuegos forestales (El-Shahawi et al., 2010).

El número de átomos de cloro que tenga la molécula (1-8, Figura 1) y su posición en esta pueden dar lugar a 135 congéneres de PCDD y 75 congéneres de PCDF (ATSDR, 1994, 1998). Solo los 17 congéneres que presentan sustituciones en las posiciones 2, 3, 7 y 8 tienen propiedades tóxicas (Srogi, 2008), y son los analizados en este estudio (2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD, 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF y OCDF).

Figura 1. Estructura química de (a) PCDD y (b) PCDF

Las PCDD y PCDF presentan solubilidades extremadamente bajas en agua y altas en lípidos, acumulándose en los tejidos grasos de los seres vivos (WHO, 2000a). Estos compuestos alteran la modulación de diversas hormonas y afectan a determinados receptores (como el receptor AhR, Aryl hidrocarbonasa o receptor de hidrocarburos arílicos, actuando como factor de transcripción y alterando la expresión génica), y se relacionan con diversos tipos de cáncer y lesiones de piel, entre otros efectos (Birnbaum, 1994; WHO, 2000a; Schwarz et al., 2000).

En el medio ambiente se encuentran como complejas mezclas de múltiples congéneres, cuya contribución varía en función de la fuente de origen (Schechter et al., 2006). Para caracterizar el riesgo de estas mezclas se utiliza un sistema basado en factores relativos de peligrosidad (Kutz et al., 1990; de Vito y Birnbaum, 1995), por comparación con el conéngere más tóxico (2,3,7,8-TCDD), al cual se le asigna un Factor de Equivalencia Tóxica (TEF) de 1, y al resto de congéneres un valor que es una proporción de 1. La concentración de cada conéngere individual se multiplica por su correspondiente TEF, y se suman todos los resultados para obtener una medida de la toxicidad de la mezcla completa o equivalencia tóxica total (TEQ), en términos de I-TEQ (equivalentes tóxicos totales internacionales, NATO, 1988) o de WHO-TEQ (equivalentes tóxicos totales de la Organización Mundial de la Salud, Van den Berg et al., 1998, Van den Berg et al., 2006).

1.4.2.- Policlorobifenilos o bifenilos policlorados (PCB)

Los bifenilos policlorados (PCB) son un grupo de compuestos químicos sintéticos de naturaleza orgánica, que fueron sintetizados por primera vez por Schmidt y Schultz en 1881, y producidos comercialmente a partir de 1930, aunque su producción a gran escala no comenzó hasta 1945 (Giesy y Kannan, 1998; Kodavanti, 2014). Debido a sus propiedades (buena conductividad térmica, alta resistencia a la degradación y baja conductividad eléctrica) los PCB fueron ampliamente utilizados en la industria como fluidos dieléctricos y de transferencia de calor en transformadores y condensadores (Von Stackelberg, 2011). También se utilizaron en agentes de limpieza, tintas, y como plastificantes, fluidos hidráulicos, adhesivos, retardantes de llama en plásticos y lubricantes (Stohs, 2014). Se comercializaron en forma de complejas mezclas de múltiples congéneres, bajo los nombres comerciales de Clophens (Bayer, Alemania), Phenoclor y Pyralenes (Prodelec, Francia), Fenclore (Caffaro, Italia), Fenochlore (Cros, S.A., España), Kanechlore (Kanegafuchi, Japón), Sovol (Sovol, URSS), Delor (Chemko, Checoslovaquia) y Chlorofen (Zabkowice Slaskie, Polonia) (Giesy y Kannan, 1998) entre otros. En España se produjeron en Flix (Tarragona) entre 1955 y 1984, las mezclas comerciales de Piraleno y Fenochlor, bajo patente de Rhône-Poulenc (Francia), con una producción estimada de 29.012 toneladas, lo que supone un 2 % de la producción mundial (1,3 millones de toneladas) (de Voogt y Brinkman, 1989; Breivik et al., 2002; Antolín-Rodríguez, 2011). Hasta la fecha no se conocen fuentes naturales de estos compuestos (ATSDR, 2000).

Los PCB, tal y como su nombre indica, son moléculas de bifenilo (dos anillos bencénicos unidos por un enlace C-C) en las que alguno de los hidrógenos están sustituidos por átomos de cloro (Figura 2). Esto hace que puedan existir un total de 209 congéneres (Ballschmiter y Zell, 1980).

Figura 2. Estructura química de los PCB

La sustitución de cloros en las posiciones orto- de la molécula (2, 2', 6 y 6', Figura 2) influye en gran medida en sus propiedades toxicológicas. Los congéneres no orto sustituidos (noPCB), con átomos de cloro en las dos posiciones para-, y con al menos una sustitución en una posición meta- (PCB-77, -81, -126 y -169, o PCB coplanares), tienen una configuración espacial plana, es decir con ambos anillos bencénicos en igual plano. Esta geometría es semejante a la de dioxinas y furanos, lo que les confiere un mecanismo de toxicidad similar, caracterizado por la capacidad de interactuar con el receptor AhR, afectando a la transcripción génica. Algunos congéneres de PCB derivados de los noPCB y con un átomo de cloro en posición orto (mono orto PCB o moPCB), como el PCB-105, -114, -118, -123, -156, -157, -167 y -189, presentan también cierta planaridad, y se ha observado que afectan al receptor de AhR. Por ello estos 12 congéneres (4 noPCB y 8 moPCB) se denominan PCB similares a dioxinas (dioxin-like PCB o dlPCB) y también se les asigna un valor de WHO-TEF para evaluar su toxicidad (Van den Berg et al., 1998; Van den Berg et al., 2006). Exceptuando al PCB-77, el contenido de noPCB en las mezclas comerciales suele ser muy escaso (Frame et al., 1996), por lo que los noPCB se consideran de producción no intencional. En la presente investigación se evaluaron los 12 dlPCB.

Los congéneres con sustitución de cloro en las posiciones orto no tienen los anillos bencénicos en el mismo plano y presentan un mecanismo de toxicidad diferente al de PCDD/F, denominándose PCB no similares a dioxinas (non-dioxin-like PCB, o ndlPCB). Se considera que los 4 congéneres de noPCB mencionados son los más tóxicos, sin embargo debido a que los moPCB y los ndlPCB normalmente se presentan en concentraciones mayores en el medio ambiente es necesario tenerlos también en cuenta, pues pueden suponer un

problema igualmente (ATSDR, 2000; Choi et al., 2008). Debido al elevado número de congéneres de ndlPCB existentes y con objeto de reducir el número de compuestos a monitorizar, su presencia se evalúa mediante el estudio de los denominados PCB indicadores (iPCB), que son los más representativos y mayoritarios en los medios contaminados por PCB. Los iPCB utilizados con mayor frecuencia en Europa (PCB-28, -52, -101, -138, -153 y -180; Babut et al., 2009) son los que se evaluaron en esta investigación. El PCB-118 es también un PCB mayoritario, sin embargo es un moPCB y posee toxicidad similar a PCDD/F, por lo que en este estudio se ha incluido entre los dlPCB y no entre los iPCB para no tenerlo en cuenta dos veces.

A causa de sus efectos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente (ATSDR, 2000), los PCB fueron prohibiéndose en la mayoría de países a lo largo de la década de 1970 (Borja et al., 2005). En España se prohibieron en 1986, incluyéndose en el año 2001 en el Convenio de Estocolmo (anexos A y C) (Directiva 85/467/CEE; RD 1406/1989; UNEP, 2001). Sin embargo, su presencia en el medio ambiente continúa siendo un problema, debido a su alta persistencia y a su transferencia de unos compartimentos a otros a través del transporte atmosférico, deposición y posterior re-volatilización.

1.4.3.- Retardantes de llama halogenados

Los retardantes de llama son compuestos que se añaden a una gran variedad de materiales para incrementar su resistencia al fuego, retrasando su ignición y disminuyendo los daños humanos y materiales de un incendio (WHO, 1997). Sus principales aplicaciones se encuentran actualmente en las cubiertas plásticas de productos electrónicos como televisiones, ordenadores, placas de circuitos, cables y componentes eléctricos, así como en partes de automóviles, textiles, pinturas y productos del sector de la construcción (Hyötyläinen y Hartonen, 2002).

Existen principalmente cuatro tipos de retardantes de llama: inorgánicos, orgánicos halogenados, organofosforados y retardantes nitrogenados. Los halogenados son muy efectivos capturando los radicales libres que se producen en el proceso de combustión (y que juegan un papel muy importante en la propagación de la llama), especialmente los bromados y los clorados, por lo que estos retardantes de llama son de los tipos más utilizados (Alaee et al., 2003). Los retardantes de llama pueden ser de carácter reactivo o aditivo en función de la forma en que el compuesto se incorpora al producto de consumo. Los de carácter reactivo se

unen al material mediante enlaces covalentes, mientras que los de carácter aditivo lo hacen por unión física, añadidos al final del proceso de fabricación del material. Esta característica no solo influye en el mecanismo de acción del retardante, sino que también lo hace en la facilidad de este para movilizarse hacia el medio ambiente durante el uso, desecho o reciclaje de los productos que los contienen.

2,2', 4,4', 5,5'-Hexabromobifenilo (PBB-153 o BB-153)

Los bifenilos polibromados (PBB) son retardantes de llama que se introdujeron en el mercado para reemplazar a los bifenilos policlorados (PCB). Hay 209 congénere posibles, sin embargo solo se han sintetizado algunos de ellos (WHO, 1994a). El término “BB-153” se refiere al congénere número 153 de estos compuestos, que cuenta con seis átomos de bromo en su molécula (ver Figura 3).

Figura 3. Estructura química de los PBB (a) y del BB-153 (b)

Los PBB se empezaron a producir en Estados Unidos en la década de 1970 bajo tres mezclas comerciales: c-hexabromobifenilo, c-octabromobifenilo y c-decabromobifenilo. El principal productor, la compañía Michigan Chemical Corp., comercializó el producto bajo el nombre de Firemaster® (mezclas BP-6® y FF-1®), siendo el congénere BB-153 el más abundante en su composición (> 50%). Este retardante se utilizaba principalmente en termoplásticos (ABS), usados en aplicaciones de automoción, recubrimientos, lacas y barnices y espuma de poliuretano (WHO, 1994a; ATSDR, 2004). En 1973 se produjo un accidente en Michigan relacionado con las mezclas Firemaster BP-6® y FF-1®, las cuales fueron introducidas por error en la industria de fabricación de piensos para ganado, en lugar de óxido de magnesio. Se produjo un envío de la mezcla del retardante a la Oficina de Servicios Agrícolas de Michigan, en lugar del aditivo alimentario. Cuando se descubrió el error, en abril de 1974, los PBB ya habían entrado en la cadena alimentaria, a través de la

leche y otros productos lácteos, carne bovina, porcina, ovejas, pollos y huevos. Más de 9 millones de personas fueron expuestas y 25 años después del accidente los niveles de PBB aún podían ser detectados (Fabrellas et al., 2004). Como resultado de este accidente en EEUU se prohibió la utilización del hexabromobifenilo en 1974, y 5 años más tarde (1979) también el resto de formulaciones (WHO, 1994a). Similares restricciones se fueron aplicando en otros países, estando regulada actualmente su presencia (<1% en peso) en aparatos eléctricos y electrónicos en Europa (Directiva 2011/65/UE) e incorporándose en el año 2009 al Anexo A del Convenio de Estocolmo tal y como se recoge en la Tabla 1.

Polibromodifenil éteres (PBDE)

Los polibromodifenil éteres (PBDE) se introdujeron en el mercado para sustituir a los PBB tras el accidente de Michigan y su posterior prohibición. Esto, unido a la notable expansión de la industria tecnológica, hizo que los PBDE se convirtieran en uno de los retardantes de llama bromados de tipo aditivo más utilizados en plásticos, muebles, aparatos eléctricos y electrónicos (AEE) o textiles (US EPA, 2014). Los PBDE presentan dos anillos aromáticos unidos por un oxígeno, en los que los átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por entre 1 y 10 átomos de bromo (Figura 4), dando lugar a 209 posibles congéneres.

Figura 4. Estructura química de los PBDE

Los PBDE se comercializaron bajo tres mezclas: c-pentaBDE, c-octaBDE y c-decaBDE (Alaee et al., 2003). Por su parte la mezcla c-pentaBDE se compone principalmente de congéneres pentabromados (50-65 %) y tetrabromados (24-38 %), siendo los mayoritarios el BDE-47 y el BDE-99. La mezcla c-octaBDE está compuesta mayoritariamente por congéneres heptabromados (43-44 %) y octabromados (31-35 %) (WHO, 1994b). Por último, la mezcla c-decaBDE se compone principalmente del congénere decabromado (BDE-209 $\geq$ 97%), así como de algunos congéneres nonabromados, y es la más utilizada (ATSDR, 2004; BSEF, 2009). La comercialización y uso de las mezclas c-pentaBDE y c-octaBDE, así como

de los productos que puedan contenerlas, está prohibida en la Unión Europea desde el año 2004 (Directiva 2003/11/CE), habiendo sido incluidos sus componentes mayoritarios en el Anexo A del Convenio Estocolmo en la 4ª Conferencia de las Partes celebrada en Ginebra en 2009 (ver Tabla 1).

La utilización de formulaciones c-decaBDE en aplicaciones eléctricas y/o electrónicas está regulada desde 2008 en Europa, estableciéndose en el año 2011 un valor máximo de concentración tolerable en estos aparatos de 0,1 % en peso (ECJ, 2008; Directiva 2011/65/UE). A este hecho se añade la reciente (febrero de 2017) decisión (Reglamento UE 2017/227) del cese de fabricación y comercialización de las mezclas c-decaBDE como tal después de marzo de 2019¹. Estas medidas sin duda se han visto apoyadas por la propuesta de inclusión de las formulaciones c-decaBDE en el Anexo A del Convenio de Estocolmo, solicitada inicialmente por Noruega y que, en vista de su desarrollo actual (POPRC-12/4), hace prever el establecimiento de un marco regulador internacional relativo a estos productos.

Los PBDE son compuestos de carácter tóxico y con potencial de bioacumulación en el tejido graso de los seres vivos (ATSDR, 2004). Se han relacionado con diabetes, trastornos reproductivos, cáncer, desórdenes del desarrollo y del sistema nervioso y disrupción endocrina (WHO, 1994b, Siddiqui et al., 2003; Legler y Brouwer, 2003; Legler, 2008; Kim et al., 2014). Se ha observado además que algunos congéneres de PBDE con un bajo grado de bromación (BDE-47, BDE-99, BDE-100) fueron capaces de activar o de inhibir el receptor AhR, de forma similar a las dioxinas y furanos, actuando sobre el ADN (de Wit, 2002; Eljarrat y Barceló, 2003). Además del peligro que suponen para la salud por sí mismos, los PBDE pueden originar otros compuestos peligrosos (polibromodibenzo-p-dioxinas (PBDD) y polibromodibenzofuranos (PBDF) bajo condiciones de pirólisis (Thoma et al., 1987; Bienek et al., 1989). Los PBDE se han detectado en diversos medios como aire, agua, biota, suelos, sedimentos, polvo doméstico, lodos de depuradora y seres humanos, entre otros (Wang et al., 2007; Harrad, 2010; Basis y Samara, 2012; de la Torre et al., 2011, 2013; Navarro et al., 2016) llegándose a cuantificar incluso en lugares muy alejados de sus puntos de producción y

¹ Desde el 2 de marzo de 2019: 1) No se fabricará ni comercializará como sustancia como tal; 2) No se utilizará para producir o comercializar: a) otra sustancia, como componente; b) una mezcla; c) un artículo, o cualquier pieza de éste, en una concentración igual o superior al 0,1% en peso; 3) Las disposiciones de los apartados 1 y 2 no se aplicarán a ninguna sustancia, componente de otra sustancia o mezcla destinada a utilizarse para: a) producción de aeronaves antes del 2 de marzo de 2027, y b) producción de piezas de recambio de: aeronave fabricada antes del 2 de marzo de 2027 y ii) vehículos de motor que entran en el ámbito de aplicación de la Directiva 2007/46/CE, vehículos agrícolas o forestales o máquinas contempladas en la Directiva 2006/42/CE, fabricados antes del 2 de marzo de 2019.

uso, como el Ártico (de Wit et al., 2006; AMAP, 2014) lo que evidencia la gran dispersión que presentan.

En el presente estudio se analizaron un total de 33 congéneres de PBDE (BDE-17, -28, -30, -47, -66, -77, -85, -99, -100, -119, -126, -138, -139, -140, -153, -154, -156&169, -171, -180, -183, -184, -191, -196, -197, -201, -203, -204, -205, -206, -207, -208, -209) a partir de los cuales no solo se pretendió establecer patrones de utilización de las distintas mezclas, sino también evaluar los posibles procesos de degradación/deshalogenación que pudieran sufrir sus principales congéneres.

Decabromodifenil etano o 1,2-bis(pentabromodifenil etano) (DBDPE)

A medida que se prohíben determinadas mezclas de retardantes de llama la industria se ve forzada a desarrollar nuevos compuestos para sustituir los que han resultado ser perjudiciales. Este es el caso del decabromodifenil etano (DBDPE, ver Figura 5), propuesto como sustituto de la mezcla c-decaBDE en Europa (ECB, 2007). La estructura del DBDPE presenta una gran semejanza con la del BDE-209, por lo que se presume que las propiedades físico-químicas de ambos compuestos sean similares. Es de esperar que se fraccione de igual manera que el BDE-209 y que su transporte atmosférico sea similar (Hardy et al., 2002; Harju et al., 2008).

Figura 5. Estructura química del DBDPE (a) y del BDE-209 (b)

El DBDPE fue comercializado a mediados de 1980 bajo el nombre de Saytex® 8010 (Albemarle Corp) y como Firemaster® 2100 (Chemtura Corp.) (Albemarle, 2001; Covaci et al., 2011). Presenta aplicaciones similares a la mezcla c-decaBDE (Kierkegaard et al., 2004), lo que incluye una amplia variedad de materiales termoplásticos, espumas, resinas termoestables y textiles (Albemarle, 2014). Se prevé que su uso aumente en los próximos años debido a las restricciones en la utilización de c-decaBDE, y a que cumple la directiva alemana de dioxinas (UBA, 1999), ya que no produce polibromodibenzo-p-dioxinas (PBDD)

y solo genera pequeñas cantidades de 2,3,7,8-tetrabromodibenzofuranos bajo condiciones de pirólisis (Pettigrew, 1994).

Este compuesto se ha detectado en varios medios: aire ambiente, tubos aislantes para cañerías, material particulado doméstico, aire interior, lodos de depuradora, sedimentos, corteza de árbol, y animales (Venier y Hites, 2008; Zhu y Hites, 2006; Qiu y Hites, 2008; de la Torre et al., 2012b; Egeböck et al., 2012; Ezechiáš et al., 2014), habiendo sido reconocido como una de las 50 sustancias persistentes, bioacumulables y tóxicas potencialmente más peligrosas para el medio ambiente (Muir et al., 2009).

1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxietano) (BTBPE)

El 1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxietano) (BTBPE, ver Figura 6) se comercializó en la década de 1970 bajo el nombre de FF 680 o Firemaster® 680 para sustituir a la mezcla c-octaBDE (Ezechiáš et al., 2014). Sus aplicaciones son variadas: ABS, ordenadores, televisores y teléfonos móviles. En la Unión Europea se considera de baja producción (< 1.000 toneladas/año), aunque al igual que ocurría en el caso del DBDPE se espera un aumento de la misma por su utilización como reemplazo de las mezclas comerciales de PBDE (ESIS, 2010; Luo et al., 2010).

Figura 6. Estructura química del BTBPE

Este claro ejemplo de contaminante emergente se ha cuantificado en matrices, tanto bióticas como abióticas: aire interior, material particulado doméstico, sedimentos, suelos, lodos de depuradoras, peces y aves, entre otros (Hoh et al., 2005; Law, et al., 2006a; Tomy et al., 2007b; Wu et al., 2011; Ezechiáš et al., 2014). Además se ha detectado en localizaciones muy remotas como el Ártico, en aves y mamíferos marinos, demostrando su potencial para llegar a lugares muy alejados de sus puntos de producción y liberación (de Wit et al., 2010).

Pentabromoetilbenceno (PBEB)

El pentabromoetilbenceno (PBEB; ver Figura 7) es un retardante de llama aditivo que se comenzó a producir en EEUU bajo el nombre de FR-105®, en las décadas de 1970 y 1980 (Hoh et al., 2005). Se ha aplicado en resinas termoestables, placas de circuitos, textiles, adhesivos, cubiertas de cables, poliuretano y resinas termoplásticas (US EPA, 1985; WHO, 1997). Este compuesto se encuentra recogido en la lista OSPAR de sustancias químicas de acción prioritaria (que recoge sustancias persistentes, bioacumulativas y tóxicas, que requieren medidas prioritarias para lograr reducir sus emisiones y vertidos, para la protección del medio ambiente marino del Atlántico Nordeste) (OSPAR, 2014).

Figura 7. Estructura química del PBEB

Existen evidencias de la presencia de PBEB en diversos medios, entre ellos el aire ambiente (Lee et al., 2002; Hoh et al., 2005; Gouteux et al., 2008; Hermanson et al., 2010). Es un compuesto de naturaleza lipofílica, con factores de bioacumulación que indican su capacidad para acumularse en la mayoría de especies estudiadas (Wu et al., 2011). Se ha detectado en tejidos de mamíferos marinos (como ballenas y focas) y de águila calva, y en matrices abióticas como sedimentos fluviales y aire (de Wit et al., 2010; Montie et al., 2010; Venier et al., 2010; Gauthier et al., 2007; Guerra et al., 2010).

Hexabromobenceno (HBBz)

El hexabromobenceno (HBBz, ver Figura 8) es un retardante de llama de carácter aditivo que se usa en papel, textiles, madera, plásticos y aparatos electrónicos (Covaci et al., 2011). Se produce principalmente en el este de Asia, y hasta donde la autora conoce no existen registros de su producción en otros continentes como Europa o América. Se comercializa en China por Hangzhou Dayangchem Co. y Shou Guang Longfa Chemical Co. Ltd., que produce 600 toneladas al año. En Japón lo produce la empresa Nippon Chemicals Corp., bajo el nombre comercial de FR-B® (Covaci et al., 2011).

Figura 8. Estructura química del HBBz

Se han detectado niveles de HBBz en la biota ártica y los estudios existentes indican que es un retardante altamente bioacumulativo (Wu et al., 2011; de Wit et al., 2010). La presencia de este compuesto se ha investigado además en muestras de aire ambiente del Ártico, encontrándose en las mismas de forma habitual, lo que demuestra su capacidad de transporte a gran distancia a través de este medio (Möller et al., 2011; Ezechiáš et al., 2014). Se ha detectado también en aire ambiente en otras localizaciones como Canadá, Alemania y China (Gouteux et al., 2008; Knoth et al., 2010; Qiu et al., 2010).

Mirex

El mirex (Figura 9) fue introducido en el mercado en 1959 como insecticida clorado, comercializado por Allied Chemical Corporation con el nombre de GC-1283® (Waters et al., 1977). Se utilizó en EEUU desde 1962 a 1978 para eliminar a la denominada “hormiga roja de fuego” (*Solenopsis invicta*), una de las especies invasoras más dañinas del mundo (Lowe, 2004; US EPA, 2011). Además de su uso como pesticida, el mirex fue comercializado como retardante de llama aditivo por la compañía Hooker Chemical Corporation (actualmente OxyChem Corp.), bajo el nombre comercial de Declorane® (Hoh et al., 2006). Se aplicó en plásticos, goma, pinturas, papel y equipos eléctricos desde 1959 hasta 1972 (ATSDR, 1995).

Figura 9. Estructura química del mirex

El mirex es un compuesto extremadamente estable, resistente a la degradación térmica y posee una alta toxicidad para los organismos vivos (WHO, 1984). Su producción en Estados

Unidos se prohibió en 1978 (ATSDR, 1995). En el año 2001 el mirex se incluyó entre los primeros doce compuestos del Convenio de Estocolmo, formando parte del anexo A (eliminación) (UNEP, 2001). No se tiene constancia de su utilización en España y no deberían existir usos ni almacenamiento de esta sustancia actualmente (MAGRAMA, 2013b). Sin embargo, gracias a su capacidad de transporte a largas distancias se ha detectado en muestras de aire en España (Barbas et al., 2014).

Decloranes 602, 603, 604 y 605 o Declorane Plus (DP)

Los decloranes 602, 603, 604 y 605 son retardantes de llama halogenados (clorados y bromados) de tipo aditivo, patentados por la empresa OxyChem Corp. a finales de la década de 1960 como sustitutos del mirex. Su ámbito de aplicación principal se asocia a polímeros comerciales usados en materiales de revestimiento de cubiertas, cables y conectores de aparatos eléctricos y electrónicos, como ordenadores y televisiones (Wang et al., 2010b). Su estructura se muestra en la Figura 10.

Figura 10. Estructura química del Dec 602 (a), Dec 603 (b), Dec 604 (c), syn-DP (d) y anti-DP (e)

El declorane 602 (Dec 602) y el declorane 604 (Dec 604) están incluidos en la Lista de Sustancias No Domésticas de Canadá (que recoge las sustancias químicas que no se fabrican, comercializan o usan en Canadá pero sí en otros países), lo que indica que se encuentran en

uso actualmente. El Dec 602 se aplica en fibra de vidrio reforzada de nylon 6, mientras que el Dec 604 forma parte de la grasa comercial Molykote® AS-810, de la compañía Dow Corning (Chanda y Roy, 2006; Dow Corning, 2011). No se conocen aplicaciones del decolorane 603 (Dec 603), aunque se ha detectado como impureza en algunos pesticidas (Sverko et al., 2011). Hay poca literatura sobre la presencia de estos decoloranes en el medio ambiente, habiéndose detectado en algunas matrices como sedimentos, aire ambiente y en biota terrestre y acuática (Shen et al., 2010; de la Torre et al., 2010; Möller et al., 2011; de la Torre et al., 2012a; Feo et al., 2012; Sühling et al., 2013; Rjabova et al., 2016).

El decolorane 605 (Dec 605) o decolorane plus (DP) es un retardante halogenado de alto grado de cloración, con producción hasta ahora conocida en EEUU y China (Sverko et al., 2011). Se clasifica como un compuesto químico de gran producción por la US EPA (> 450 t/año), y se encuentra en la Lista de Sustancias Domésticas de Canadá (lista de sustancias que se encuentran en uso y/o producción en Canadá) (Luo et al., 2010; Xian et al., 2011). La mezcla comercial de DP se compone de dos estereoisómeros denominados *syn*-DP y *anti*-DP. Hasta hace poco (2006) no se sabía de la existencia del DP en muestras medioambientales, hasta que Hoh et al. (2006) reportaron por primera vez su presencia en la zona de los Grandes Lagos, donde está instalada la fábrica de DP de la compañía OxyChem Corp. Desde entonces, un gran foco de atención se ha centrado en este compuesto en multitud de matrices por todo el mundo: aguas (Qi et al., 2010), aire ambiente (Ren et al., 2008), lodos de depuradora (de la Torre et al., 2011), sedimentos (Tomy et al., 2007b), polvo doméstico (Zhu et al., 2007), anguilas (Sühling et al., 2013), delfines (de la Torre et al. 2012a) e incluso seres humanos (Ren et al., 2009). Ambos isómeros presentan características de COP, con alta lipofilidad y baja fotodegradación, sin embargo se han encontrado diferencias en términos de su bioacumulación en seres vivos (US EPA, 2004; Tomy et al., 2007a; Wu et al., 2010; Feo et al., 2012).

Clordano Plus (CP)

El clordano plus o CP (Figura 11) es un retardante de llama clorado patentado también por la empresa OxyChem Corp. Hasta donde la autora conoce no existe información relativa a la producción, comercialización o uso de este compuesto si bien ha sido detectado en aire (de la Torre et al., 2010), sedimentos (Shen et al., 2011) y mamíferos marinos (de la Torre et al., 2012a).

Figura 11. Estructura química del clordano plus

1.5.- Legislación

En este punto se recoge la normativa referida a los compuestos analizados en el presente estudio (PCDD/F, PCB, PBDE, retardantes bromados noPBDE y decloranes) y de aplicación a la matriz evaluada (aire ambiente). Se han establecido 3 niveles de aplicación o escalas: internacional, Unión Europea y nacional.

1.5.1.- Legislación de aplicación internacional

A nivel internacional existen varios instrumentos que se relacionan directamente con la calidad del aire y con los Contaminantes Orgánicos Persistentes. Uno de ellos es el **Protocolo relativo a Contaminantes Orgánicos Persistentes, establecido en Aarhus** (Dinamarca) en 1998 (UNECE, 1998), dentro del **Convenio sobre la Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Gran Distancia (CLRTAP)** (UNECE, 1979). Este protocolo incluía dieciséis sustancias restringiendo o prohibiendo su producción y uso (aldrina, clordano, clordecona, DDT, dieldrina, endrina, heptacloro, hexabromobifenilo, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno, hexaclorociclohexanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, dioxinas y furanos, policlorobifenilos). Fue modificado en 2009 para incluir 7 sustancias nuevas (hexaclorobutadieno, mezclas c-pentaBDE y c-octaBDE, pentaclorobenceno, sulfonato de perfluorooctano, naftalenos policlorados y parafinas cloradas de cadena corta) (UNECE, 2009; MAGRAMA, 2013b).

En el año 2001 se adoptó el **Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes** (ver apartado 1.3 *Contaminantes Orgánicos Persistentes*), siendo este el principal acuerdo internacional para el control de estas sustancias (UNEP, 2001). Cabe mencionar además otros instrumentos jurídicos internacionales relacionados con los COP, como son el **Convenio de Basilea** (sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación), y el **Convenio de Rotterdam** (sobre el procedimiento

de consentimiento fundamentado previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional) (UNEP, 1989; UNEP, 1998).

1.5.2.- Legislación de aplicación en la Unión Europea

La mayoría de la legislación vigente en la Unión Europea sobre calidad del aire fue refundida en la **Directiva 2008/50/CE** (ver Tabla 2), la cual fusiona en una única norma la anterior Directiva Marco o Directiva 96/62/CE, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, y tres de sus Directivas Hijas: Directiva 1999/30/CE, Directiva 2000/69/CE y Directiva 2002/3/CE. Sin embargo, si bien esta norma introdujo regulaciones para varios contaminantes (SO₂, NO₂, NO_x, PM₁₀, PM_{2,5}, plomo, CO y benceno), no resulta de aplicación sobre los niveles de ninguno de los contaminantes evaluados en el presente estudio. Lo mismo ocurre con la **Directiva 2004/107/CE** (cuarta Directiva Hija), única norma derivada de la Directiva Marco que siguió en vigor tras la Directiva 2008/50/CE, que se centra en el arsénico (As), cadmio (Cd), mercurio (Hg), níquel (Ni) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y la **Directiva 2015/1480/CE**, por la que se modifican varios anexos de las Directivas anteriores referentes a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente. Por su parte el **Reglamento (CE) N° 850/2004 relativo a los Contaminantes Orgánicos Persistentes**, que establece un marco jurídico común para llevar a efecto las disposiciones del Convenio de Estocolmo y del protocolo de Aarhus sobre COP, entró en vigor el 20 de mayo de 2004 y desde entonces ha experimentado varias modificaciones (Reg. (UE) 756/2010, Reg. (UE) 757/2010, Reg. (UE) 519/2012) para actualizarlo con las nuevas sustancias que se añadieron al Convenio de Estocolmo y al Protocolo de Aarhus en 2009 y 2011.

No existen actualmente normas europeas que establezcan valores límite en aire ambiente de los COP analizados, ya que la **Directiva 2010/75/UE de Emisiones Industriales** (DEI) solo establece límites de emisión de PCDD/F en incineración y co-incineración de residuos, con valores específicos para compañías cementeras que co-incineren residuos.

Tabla 2. Normativa europea relacionada con calidad del aire y COP

Normativa (referencia)	Relativo a / Objeto
Directiva 2008/50/CE (DOUE, 2008)	Calidad del aire / Definir y establecer objetivos de calidad del aire ambiente, evaluar la calidad del mismo, obtener información sobre dicha calidad y comunicarla a los ciudadanos, para proteger la salud humana y el medio ambiente.
Directiva 2004/107/CE (DOUE, 2004a)	Calidad del aire / Establece valores objetivo para el arsénico, cadmio, níquel y benzo(a)pireno en aire ambiente, así como los métodos de evaluación de los anteriores contaminantes y del mercurio.
Directiva 2015/1480/CE (DOUE, 2015)	Calidad del aire / Modificación de varios anexos de las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE.
Reglamento (CE) N° 850/2004 y modificaciones (DOUE, 2004b, DOUE, 2010a,b; DOUE, 2012a)	COP / Establece un marco jurídico común para llevar a efecto las disposiciones del Convenio de Estocolmo y del protocolo de Aarhus sobre COP.
Directiva 96/59/CE (DOUE, 1996)	Eliminación de PCB y PCT / Establece el sistema de eliminación de policlorobifenilos y policloroterfenilos.
Directiva 2003/11/CE (DOUE, 2003)	PBDE, PBB / Prohibición de producción/uso de las mezclas PentaBDE y OctaBDE.
Sentencia del Tribunal de Justicia Europeo, 2008 (ECJ, 2008).	PBDE, PBB / Prohibición de la mezcla c-decaBDE en aparatos eléctricos y electrónicos (AEE).
Directiva 2011/65/UE (DOUE, 2011)	PBDE, PBB / Prohibición de PBDE y PBB en cantidad > 0.1% en peso en aparatos eléctricos y electrónicos (AEE).
Directiva (UE) 2017/227 (DOUE, 2017)	c-decaBDE. Prohibición éter de decaboromodifenilo 9 de marzo de 2019
Directiva 2010/75/UE (DOUE, 2010c)	Emisiones industriales / Establece valores límite de emisión al aire y al agua, incluyendo a PCDD/F entre los contaminantes a tener en cuenta.
Reglamento (CE) N° 166/2006 (E-PRTR) (DOUE, 2006)	Emisiones / Establecimiento de un registro europeo de emisiones y transferencias de contaminantes (PRTR).
Reglamento (UE) N° 649/2012 (DOUE, 2012b)	Exportación e importación de productos químicos peligrosos / Normativa para llevar a efecto las disposiciones del Convenio de Rotterdam. Entre las sustancias consideradas se incluyen los COP.

1.5.3.- Legislación de aplicación en España

A nivel nacional, la Ley 34/2007 de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, estableció las bases en materia de prevención, vigilancia y reducción de la contaminación atmosférica (ver Tabla 3). Posteriormente la regulación de la calidad del aire en España se completó con el Real Decreto 102/2011 de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, que transpuso al ordenamiento jurídico español la Directiva 2008/50/CE. Esta norma establece objetivos de calidad del aire con respecto a la concentración de las

siguientes sustancias en aire ambiente: SO₂, NO₂ y NO_x, PM₁₀, PM_{2,5}, Pb, C₆H₆, O₃, As, Cd, Ni, y B(a)P. Además, regula la evaluación, mantenimiento y mejora de la calidad del aire en relación a las anteriores sustancias y a los hidrocarburos aromáticos policíclicos distintos del B(a)P, y establece métodos y criterios de evaluación de sus concentraciones y depósitos, así como del amoníaco.

Actualmente no existen valores límite nacionales sobre COP en aire ambiente, aunque sí existen algunos valores en emisión. La Ley 16/2002 de Prevención y Control Integrados de la Contaminación y la Ley 34/2007 de Calidad del Aire incluyen a las PCDD/F entre los contaminantes atmosféricos para fijar valores límite de emisión, los cuales se establecen posteriormente en la Directiva de Emisiones Industriales (Directiva 2010/75/UE) y en la Ley 5/2013 de Emisiones Industriales (DOUE, 2010c; BOE, 2013c).

Para dar cumplimiento a las obligaciones del Convenio de Estocolmo y del Reglamento (CE) 850/2004, en febrero de 2007 se aprobó además el Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo y del Reglamento 850/2004, sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (BOE, 2013a), cuya meta 5 es “Establecer un sistema de vigilancia de las concentraciones de COP en personas, alimentos y medio ambiente que permita caracterizar la situación actual y la evolución a lo largo del tiempo de las medidas adoptadas”.

Tabla 3. Legislación española relacionada con COP

Normativa (Referencia)	Relativo a / Objeto
Ley 34/2007 (BOE, 2007)	Calidad del aire / Prevención, vigilancia y reducción de la contaminación atmosférica. Establece un catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera, para elaborar el inventario español de emisiones.
RD* 102/2011 (BOE, 2011)	Calidad del aire / Transposición de la Directiva 2008/50/CE.
Ley 16/2002 (BOE, 2002)	IPPC / Prevención y control integrados de la contaminación. Establece la Autorización Ambiental Integrada y el concepto de las Mejores Técnicas Disponibles.
RD 1378/1999 (BOE, 1999)	PCB, PCT / Transposición de la Directiva 96/59/CE.
RD 219/2013 (BOE, 2013)	PBDE, PBB / Transposición de la Directiva 2011/65/CE.
Ley 5/2013 (BOE, 2013)	Emisiones industriales / Transposición de la Directiva 2010/75/UE de Emisiones Industriales (DEI).
RD 815/2013 (BOE, 2013)	Emisiones industriales / Aprobación del Reglamento de Emisiones Industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002.
RD 508/2007 (BOE, 2007)	Emisiones / Regulación del suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR.

RD* = Real Decreto

CAPÍTULO 2- OBJETIVOS

2.- OBJETIVOS

2.1.- Objetivo general

Con lo expuesto hasta ahora ha quedado patente que la contaminación atmosférica supone un grave riesgo para la salud de las personas y que, si bien en los últimos años se ha evaluado la presencia de contaminantes “clásicos”, existe todavía un déficit de conocimiento relativo a contaminantes emergentes y a las implicaciones que las características medioambientales puedan tener, no solo en su concentración sino también en su fraccionamiento en las distintas fases del aire ambiente (fase gas y fase particulada). Es en este punto donde el presente trabajo pretende contribuir a la generación de datos de calidad a partir de los cuales se puedan establecer niveles, evaluar el riesgo y en caso necesario tomar medidas que protejan la salud de las personas. Con este punto de partida se ha propuesto el siguiente objetivo general

- **Determinación de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) y de Contaminantes Emergentes (CE) en muestras de aire ambiente urbano.**

2.2.- Objetivos específicos

Para la consecución del objetivo general anteriormente descrito se propuso un plan de trabajo (Tabla 4) basado en la realización de los siguientes objetivos específicos:

- **Objetivo específico 1:** Obtención de muestras representativas de aire ambiente urbano con dos tipos de captadores (activos y pasivos) para evaluar la presencia de COP y CE. Obtención de muestras tanto de la fase gas como de la materia particulada en suspensión, con la diferenciación de las siguientes fracciones de tamaño de partícula: partículas totales en suspensión (PST), material particulado de diámetro aerodinámico inferior a 10 μm (PM_{10}), inferior a 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) e inferior a 1 μm (PM_1).
- **Objetivo específico 2:** Determinación de las concentraciones de PCDD, PCDF, PCB, PBDE, decloranes y compuestos relacionados (mirex, Dec 602, Dec 603, Dec 604, Dec 605 o declorane plus (DP), y clordano plus o CP), DBDPE, PBEB, HBBz, BB-153, BTBPE, así como del contenido tóxico de

dIPCB y PCDD/F y del riesgo para la salud por la inhalación de estos contaminantes, junto con los perfiles y patrones de los distintos congéneres en las matrices estudiadas. Evaluación del: i) fraccionamiento entre la fase gas y la fase particulada, diferenciando en esta última entre los distintos tamaños de partícula analizados (PST, PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁), ii) influencia estacional, y iv) identificación de fuentes potenciales y relación entre contaminantes.

- **Objetivo específico 3:** Comparación de los resultados obtenidos mediante captadores activos y pasivos.

Todos los trabajos recogidos en esta memoria, incluyendo la obtención de muestras representativas de aire ambiente con captadores activos y pasivos, y los análisis químicos de todos los analitos evaluados se realizaron dentro del Grupo de Contaminantes Orgánicos del CIEMAT.

Tabla 4. Cronograma de las actividades desarrolladas durante el presente estudio

ACTIVIDAD REALIZADA	AÑO					
	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Planteamiento de investigación y diseño metodológico	X					
Objetivo específico 1.	X					
Objetivo específico 2		X	X			
Objetivo específico 3		X	X			
Elaboración de la memoria y publicaciones	X	X	X	X	X	X
Defensa de Tesis						X

CAPÍTULO 3- MATERIAL Y MÉTODOS

3.- MATERIAL Y MÉTODOS

3.1.- Diseño experimental

Para la consecución de los objetivos anteriormente descritos se diseñó el procedimiento experimental descrito a continuación.

Se realizaron un total de 15 muestreos activos (MA), durante el invierno (n=3), primavera (n=3), verano (n=5) y otoño (n=4) de 2013, tal y como se recoge en la Tabla 5. Los muestreos se realizaron con captadores activos de alto volumen (CAV), muestreando simultáneamente fase gaseosa (PUF) y fase particulada (PM). Respecto a PM se obtuvieron muestras de partículas en suspensión totales (PST), partículas de diámetro aerodinámico (D_p) igual o inferior a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}), $\leq 2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) y $\leq 1\ \mu\text{m}$ (PM_1). Todos los muestreos se realizaron en días con previsión meteorológica estable, sin precipitaciones.

De manera paralela se desplegaron muestreadores pasivos (MP) con el objetivo de comparar los resultados obtenidos con ambas técnicas. En este caso se realizaron cuatro campañas de muestreo durante el año 2013, desde enero a diciembre (invierno, primavera, verano y otoño). Se recogieron dos muestras por estación, una compuesta por tres PUF desplegados durante un mes, y otra compuesta por tres PUF desplegados durante dos meses.

En todas las campañas se realizaron blancos de campo (filtros en muestreadores activos y PUF en muestreadores activos y pasivos), que procesados de forma idéntica a las muestras sirvieron para evaluar no solo el nivel de fondo del laboratorio, sino también el del proceso de transporte (e incluso de pesada en el caso de los filtros). También se evaluó el efecto del spray de silicona aplicado en los cabezales, no encontrándose niveles superiores de analitos en estas muestras. Las concentraciones de los blancos resultaron ser, para todos los analitos inferiores al 5% del nivel mínimo cuantificado en las muestras. Todas las concentraciones de COP y contaminantes emergentes descritas en la presente memoria son el resultado obtenido después de restar a cada muestra su correspondiente blanco.

Tabla 5. Detalle de los muestreos activos (MA) y pasivos (MP): código, fecha de inicio/fin y relación de muestras obtenidas

Muestreos con CAPTADORES ACTIVOS (MA)																
Estación	Invierno			Primavera			Verano					Otoño				Total
Muestreo	MA1	MA2	MA3	MA4	MA5	MA6	MA7	MA8	MA9	MA10	MA11	MA12	MA13	MA14	MA15	
Fecha (inicio 21h/ fin 7h)	28-01-13/ 30-01-13	04-02-13/ 06-02-13	13-02-13/ 15-02-13	17-04-13/ 19-04-13	22-04-13/ 24-04-13	22-05-13/ 24-05-13	26-06-13/ 28-06-13	03-07-13/ 05-07-13	10-07-13/ 12-07-13	17-07-13/ 19-07-13	24-07-13/ 26-07-13	15-10-13/ 17-10-13	28-10-13/ 30-10-13	05-11-13/ 07-11-13	12-11-13/ 14-11-13	
PUF	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	15
PST	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	15
PM ₁₀	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✗	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	13
PM _{2,5}	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✗	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	13
PM ₁	✗	✗	✗	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	12
Total muestras	4	4	4	5	5	3	5	3	5	5	5	5	5	5	5	68
Blancos PUF	✓			✓			✓				✓	✓			✓	6
Blancos filtro	✓			✓			✓				✓	✓			✓	6
Total blancos	2			2			2				2	2			2	12
TOTAL																80
Muestreos con CAPTADORES PASIVOS (MP)																
Muestreo	MP1	MP2	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP8								
Fecha (inicio/fin)	14-01-13/ 14-02-13	14-01-13/ 14-03-13	17-04-13/ 17-05-13 /	17-04-13/ 17-06-13	03-07-13/ 05-08-13	03-07-13/ 03-09-13	18-10-13 / 20-11-13 /	18-10-13/ 20-12-13								
3 PUF 1 mes	✓		✓		✓		✓									
3 PUF 2 meses		✓		✓		✓		✓								
Total muestras	1	1	1	1	1	1	1	1								
Blanco inicio	✓		✓		✓		✓									
Blanco final		✓		✓		✓		✓								
Total blancos	1	1	1	1	1	1	1	1								
TOTAL																16

✓ Muestra obtenida y analizada; ✗ Muestra obtenida pero no analizada por problemas técnicos y/o rechazada en el proceso analítico

3.2.- Muestreo

Todos los muestreos descritos en este documento se han realizado en la estación meteorológica del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) en Madrid (latitud 40° 27' 27" N, longitud 3° 43' 23" O). Este emplazamiento se puede clasificar como estación de fondo urbano, según los requisitos establecidos por la Agencia Europea de Medio Ambiente: (i) la localización se encuentra a más de 50 m de la carretera más próxima, con un tráfico circulante en un radio de 50 m inferior a 2.500 vehículos al día, (ii) no hay instalaciones industriales en la zona, (iii) las fuentes de emisiones de incineración de carbón, petróleo o madera de origen doméstico o instalaciones a pequeña escala se encuentran a más de 50 m de distancia (EEA, 1999). En la elección del emplazamiento se tuvo en cuenta que esta es una de las 23 estaciones de muestreo pertenecientes a la Red Nacional de Vigilancia Ambiental de COP, enmarcada dentro del Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo y del Plan de Vigilancia Mundial de COP (MAGRAMA, 2006, 2013b; UNEP, 2013). Esta red monitoriza los niveles de COP en aire ambiente con captadores pasivos desde el año 2008. La estación meteorológica dispone de toma de corriente, necesaria para el funcionamiento de los captadores activos, y además monitoriza en tiempo real temperatura del aire, presión atmosférica, humedad relativa, precipitación húmeda, irradiancia solar, velocidad horizontal y dirección del viento (*Anexo I*), lo que posibilita la introducción de estos datos en la discusión de los resultados obtenidos.

La ciudad de Madrid se encuentra situada en el centro de la Comunidad de Madrid, emplazada a su vez en el centro de la Península Ibérica (Figura 12). Se trata de la ciudad más poblada de España con 3,2 millones de habitantes (INE, 2013), y la segunda con mayor población de la Unión Europea (UE) por detrás de Berlín (3,5 millones de habitantes). Su población constituye el 7% de la población de España (INE, 2013; Ayto. de Madrid, 2013a).

Figura 12. Localización de la zona de estudio en la Península Ibérica y en la Comunidad de Madrid (fuente: CAM y UCM, 2002)

Su actividad económica, que determina en gran medida las emisiones atmosféricas que se producen, se encuentra fuertemente terciarizada, representando el sector servicios un 87% de la actividad total, seguido de la industria (8%; principalmente energética, gráfica, de transporte, química y alimentaria), y de la construcción (5%) (Ayto. de Madrid, 2013a,c). La ciudad cuenta con una extensa red de comunicaciones y transportes, que la conecta con el resto del territorio. Posee una red viaria de gran capacidad, de carácter radio-concéntrico, y tiene además una amplia red de transporte público. Todo ello se traduce en una alta conectividad del territorio, pero a su vez es una fuente importante de contaminación atmosférica, especialmente debida al tráfico rodado por carretera que es responsable de gran parte de los óxidos de nitrógeno, partículas en suspensión y compuestos orgánicos volátiles presentes en el aire (Mayer, 1999; Fenger, 1999, Artñiano et al., 2004; F2I2 y ETSII UPM, 2013). El parque total de vehículos de Madrid se ha estimado en 4,3 millones (DGT, 2012, 2013). Esto supone una gran cantidad de fuentes difusas de contaminación atmosférica.

Otro factor muy influyente en las emisiones atmosféricas y en la calidad del aire es el clima. Debido a su ubicación en la Meseta Central (664 metros sobre el nivel del mar), alejada de la influencia directa de mares y océanos, la Comunidad de Madrid tiene un clima mediterráneo continental con fuertes oscilaciones térmicas (clima templado con verano seco y caluroso o Csa según la clasificación de Köppen-Geiger) (AEMET, 2011). Más

concretamente la ciudad de Madrid posee unos valores climatológicos normales anuales de 15 °C de temperatura media, 421 mm de precipitación total y 57% de humedad relativa (periodo 1981-2010, estación meteorológica del parque del Retiro: latitud 40° 24' 43'' N, longitud 3° 40' 41'' O) (AEMET, 2012, 2013a). Cabe destacar en este punto dos fenómenos que propician la acumulación de contaminantes en superficie y el incremento del material particulado en suspensión: los episodios de estancamiento de aire producidos por sistemas de altas presiones sobre el centro de la península (que dan lugar a condiciones atmosféricas altamente estables y fenómenos de inversión térmica) y las intrusiones de polvo procedente del Sáhara.

Los fenómenos de inversión térmica se desarrollan principalmente en otoño e invierno. Durante estos episodios la atmósfera permanece estable y la altura de la capa de mezcla es menor, lo que dificulta la dispersión de los contaminantes y favorece su concentración a nivel de la superficie (IGME, 1988; Artíñano et al., 2003).

También se han tenido en cuenta las advecciones de polvo sahariano. El Sáhara mantiene habitualmente una atmósfera enturbiada por la presencia de partículas muy ligeras de arena, pero el transporte de las mayores cantidades de este material litogénico se origina cuando aparecen determinados litometeoros, entre los que sobresalen las tormentas de arena en el sector occidental del desierto. Una vez levantado el polvo por la turbulencia que crea la tormenta, éste es susceptible de ser desplazado en función de la disposición de los diferentes centros de presión y acarreado a grandes distancias (Arimoto, 2001). La inclusión de este material particulado litogénico de origen natural debe tenerse en cuenta no solo a la hora de evaluar los niveles de concentración de COP en la fase particulada (dilución natural) sino también en el análisis del fraccionamiento de contaminantes entre la fase gas y la fase particulada. Los muestreos realizados en el presente estudio se programaron tratando de evitar en la medida de lo posible fenómenos de advección de polvo africano, para ello se utilizó el sistema de alertas de episodios de polvo africano (CALIMA, 2013) y posteriormente se evaluó la concentración de material particulado en todos los muestreos (Figura 13).

Figura 13. Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de material particulado (PST, PM₁₀, PM_{2,5}, y PM₁) en suspensión en aire ambiente durante el año 2013 en el lugar de muestreo

En los muestreos realizados en la época estival se observó un aumento de la concentración de materia particulada en aire ambiente, mientras que en otoño se midieron concentraciones más bajas a las del resto del año. Las diferencias solo fueron significativas para las concentraciones de otoño, especialmente en la fracción PM₁ (PST y PM₁₀: ANOVA y Kruskal-Wallis, $p < 0,05$; PM_{2,5}: ANOVA, $p < 0,01$ y Kruskal-Wallis, $p < 0,05$; y PM₁: ANOVA y Kruskal-Wallis, $p < 0,01$).

El 2013 fue un año con concentraciones de material particulado más bajas en relación a los años anteriores (PM₁₀ = $27 \pm 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, media $\pm$ SD, periodo 2006-2012 frente a PM₁₀ = $18 \pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 2013) en toda la península excepto en el norte (Ayto. de Madrid 2006-2012, 2013b; MAGRAMA, 2014). Los niveles de materia particulada PM₁₀ obtenidos en la estación del CIEMAT ($18 \pm 8 \mu\text{g}/\text{m}^3$; PM₁₀, media $\pm$ SD) son comparables a los de la Red de Calidad del Aire del Ayuntamiento de Madrid para el mismo año ($18 \pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$; Ayto. de Madrid, 2013b). Sin embargo el valor medio de PM_{2,5} ($15 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenido en el presente estudio, resultó más elevado que la media de la Red ($10 \pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en 2013, aunque es similar a los niveles observados en años anteriores en Madrid (Ayto. de Madrid 2006-2012). En ningún muestreo se superó el valor límite diario de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM₁₀, ni tampoco se superaron los valores límite anuales marcados por la legislación: $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM₁₀ y $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{2,5} (RD 102/2011). También los episodios de entrada de polvo mineral de origen africano

acaecidos durante el año 2013 fueron poco intensos, realizando un aporte medio estimado a la fracción PM_{10} de entre $0,9-1 \mu g/m^3$ en las estaciones de fondo de la red EMEP/VAG/CAMP situadas en las Mesetas Norte y Sur (MAGRAMA, 2014). En la Tabla 6 se muestran las fechas de los episodios que con alta probabilidad pueden haber afectado a los niveles de partículas registrados en superficie en la zona centro.

Tabla 6. Detalle de las fechas (días aislados e intervalos) de los episodios (africanos, de combustión de biomasa y europeos) que con alta probabilidad pueden haber afectado a los niveles de partículas en superficie en la zona centro de la península (MAGRAMA, 2014)

	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Africanos	-	-	-	14-18 25-26	-	5-7 14-16	9-13 19-23 31	1-2 21-24	5-6 24-27	18-19	-	13
Combustión biomasa	-	-	-		-	-	-	15-16 22-23 26	6-8	17-18	-	-
Europeo Smog	-	-		-	-	-		-	-	-	-	-

Tal y como se puede observar en la Tabla 6, las intrusiones de polvo africano comenzaron a afectar en primavera, coincidiendo con tres muestreos activos: MA4 (17 -19 abril), MA9 (10-12 julio), y MA10 (17-19 julio). En la Tabla 7 se recogen las concentraciones ($\mu g/m^3$) de polvo africano en superficie predichas para la zona centro de la península por los modelos Skiron© y BSC/DREAM8b©, desarrollados por la Universidad de Atenas y el Barcelona Supercomputing Center, respectivamente (MAGRAMA, 2014). En negrita se señalan los días de muestreo que pueden haberse visto afectados por este fenómeno. A partir de las concentraciones de PM_{10} predichas y los valores obtenidos experimentalmente en este estudio se ha calculado el porcentaje de estas últimas atribuibles al polvo mineral. Sin embargo, se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) para determinar si los episodios de polvo africano afectaron de forma significativa a la concentración de partículas en suspensión, no observándose diferencias significativas en ninguna de las fracciones de tamaño estudiadas.

Tabla 7. Predicción de la concentración de polvo en superficie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de origen africano. Días con posible afección de este fenómeno (negrita) y promedio de concentración atribuible al mismo (paréntesis)

	MA4 (17/18/19 Abril)	MA9 (10/11/12 Julio)	MA10 (17/18/19 Julio)
Skiron© Universidad de Atenas	25-50/10-25 (23)	10-50/10-25/10-50 (26)	0 (0)
BSC/DREAM8b © Barcelona Supercomputing Center	20-80/20-40 (27)	10-40/10-40/20-40 (27)	1-10 (2)
Concentración media predicha	25	26	1
Concentración experimental	26	32	23
Porcentaje atribuible a la intrusión	100 %	85 %	4 %

En resumen, se puede considerar que la calidad del aire en el emplazamiento elegido, al ser una estación urbana de fondo sin influencia directa de fuentes de emisión industriales, se verá principalmente afectada por emisiones de entorno urbano, tráfico rodado, sistemas de altas presiones, inversiones térmicas e intrusiones de polvo mineral africano. Todos estos factores se evalúan en el siguiente capítulo.

Dentro de este contexto se realizó el muestreo de COP y de contaminantes emergentes en aire ambiente mediante dos tipos de captadores:

- 1) **Captadores activos**, forzando el paso de un volumen de aire en un tiempo determinado (m^3/h) a través del medio de muestreo, y
- 2) **Captadores pasivos**, permitiendo que el aire circule libremente en su movimiento natural, a través de un medio colector donde se concentrarán los analitos de interés mediante difusión molecular (Vogel, 2005; Xie y Ebinghaus, 2008; Xu et al., 2013).

3.2.2.- Muestreo con captadores activos de alto volumen

Los captadores de alto volumen constituyen el captador activo más utilizado para el muestreo de COP y sustancias similares a COP en aire, siendo éste el equipo establecido en el método de determinación de dioxinas y furanos en aire ambiente de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA, 1999). Esto es debido a que presentan ciertas ventajas: (i) incorporan un caudalímetro que permite conocer con exactitud el volumen de aire muestreado, (ii) pueden muestrear grandes volúmenes de aire en periodos de tiempo cortos

(con caudales de varias decenas de m^3/h), y (iii) permiten estudiar por separado la fase gaseosa y la materia particulada en suspensión (PM) mediante distintos cabezales de recolección.

En el presente trabajo se utilizaron cuatro captadores de alto volumen de la marca MCV S.A modelo CAV-A/m. Los cuatro equipos cumplen las especificaciones establecidas en las normas de determinación gravimétrica de materia particulada en suspensión en aire ambiente (UNE-EN 12341:1999 y UNE-EN 14907:2006). Además, su caudal se verificó con un rotámetro adecuado, según el método gravimétrico de medida de $\text{PM}_{2.5}$ (UNE-EN 14907:2006).

Para la elección del volumen de muestreo se tuvieron en cuenta los límites de detección del método de análisis (mLOD) de los compuestos que presumiblemente se esperaba encontrar en menor concentración (fg/m^3 , PCDD/F). Esto resaltó la necesidad de muestrear volúmenes superiores a los 1000 m^3 . De manera similar se consideraron las especificaciones del fabricante en cuanto al flujo de trabajo necesario para asegurar la correcta selección en los cabezales de las distintas fracciones del material particulado. Cumpliendo ambas premisas se realizaron muestreos durante 34 h a un caudal de $30 \text{ m}^3/\text{h}$, obteniéndose un volumen final de muestreo en torno a los 1020 m^3 . Los captadores, cabezales y toberas utilizados se ilustran en la Figura 14.

Uno de los captadores se equipó con un cabezal para la recolección de las partículas en suspensión totales (PST), mediante un portafiltros circular (MCV). En este captador se colocó a continuación del portafiltros, un contenedor para espuma de poliuretano modelo CBE-CAV (MCV) con objeto de muestrear la fase gaseosa. La captación de COP en la fase gaseosa se realizó utilizando espumas cilíndricas de poliuretano (PUF), (10 cm de diámetro, 10 cm de altura), con una densidad de $0,030 \text{ g}/\text{cm}^3$, suministradas por Techno Spec S.L. Los PUF poseen una gran capacidad de retención de contaminantes y son sencillos de manejar, por lo que se utilizan habitualmente en el muestreo de contaminantes en aire ambiente (Jaward et al., 2004; Vogel, 2005; Chaemfa et al., 2009a; UNEP, 2013).

Otros dos captadores se equiparon con un cabezal tipo PM1025-CAV (MCV), uno con placa de toberas para muestrear la fracción de materia particulada PM_{10} , y el otro con placa de toberas para muestrear la fracción $\text{PM}_{2.5}$. Las toberas realizan la separación del material particulado mediante un método inercial, en función de su diámetro aerodinámico (D_p). Un cuarto captador se utilizó para el muestreo de las partículas PM_1 , equipado con un cabezal

Digitel, que en este caso realiza la discriminación de partículas mediante dos cortes de tamaño, primero con una placa de toberas para $PM_{2.5}$ seguida de otra placa de toberas para discriminar la fracción PM_1 .

La materia particulada se recolectó en filtros circulares de microfibra de vidrio (GFF) sin ligante, de 15 cm de diámetro y 0,26 mm de espesor, grado GF/A (Whatman, Reino Unido). Este tipo de filtros se utilizan normalmente para la determinación gravimétrica de partículas en aire en monitorización de contaminantes atmosféricos, incluyendo COP (Lohmann et al., 2000a; Chen et al., 2011).

Figura 14. Captadores de alto volumen con distintos cabezales (arriba) y toberas utilizadas (abajo): (a) PM_{10} , (b) $PM_{2,5}$ y (c) PM_1

Para evitar que las partículas con un diámetro superior al tamaño de corte del cabezal, en lugar de quedarse retenidas en las paredes del mismo, reboten y se reintroduzcan en el flujo de aire del captador (Wilson et al., 2002) llegando incluso hasta el filtro, se aplicó un spray

de silicona sobre la placa colectora. Se compararon los blancos obtenidos en cabezales con aplicación del spray y blancos tomados sin esta aplicación, no observándose diferencias significativas entre ambos tipos.

3.2.3.- Muestreo con captadores pasivos

El muestreo pasivo se basa en el flujo libre de las moléculas de analito desde el medio que se muestrea hacia un medio colector, mediante difusión gaseosa o permeación a través de una membrana (Palmer y Gunnison, 1973). El aire atraviesa este medio sin ser forzado por bombas de aspiración o flujos controlados, lo cual supone la principal diferencia entre esta metodología y la de los captadores activos. (Górecki y Namieśnik, 2002; Shoeib y Harner, 2002). No necesitan alimentación eléctrica, lo que posibilita su despliegue y utilización para la monitorización de contaminantes en aire especialmente en zonas remotas (Nothstein et al., 2000; Namieśnik et al., 2005), eligiéndose con mucha frecuencia para la realización de estudios temporales y establecimiento de niveles de fondo en este tipo de localizaciones (de la Torre et al., 2016). Además, al presentar tasas de muestreo ($3\text{-}5\text{ m}^3/\text{día}$) menores que las de los captadores de alto volumen ($30\text{ m}^3/\text{h}$) permiten realizar mediciones de larga duración (varios meses), ofreciendo resultados medios más representativos. Su ámbito de aplicación por tanto se hace notorio para la monitorización de aire tanto a largo plazo como en zonas muy extensas, ya que el uso de un número muy elevado de captadores activos de forma continuada sería demasiado costoso (Seethapathy et al., 2008).

La captación pasiva se rige por la Ley de Fick ($J = -D (\partial C/\partial z)$, Fick, A., 1855), según la cual el aire atraviesa el medio de muestreo quedando retenidos los distintos analitos por la diferencia de concentraciones entre el PUF y el aire. De esta forma, la cantidad de analito acumulada en el medio pasivo aumenta hasta establecer una situación de equilibrio entre las dos concentraciones, momento en el cual la concentración de analito en el captador ya no aumentará con el tiempo (Shoeib y Harner, 2002). Según Bartkow et al. (2005) el proceso de captación se divide en tres etapas (Figura 15). La primera etapa se conoce como etapa de acumulación lineal o región cinética, y es donde predomina el flujo de acumulación del analito frente a su tasa de pérdida, considerándose esta última despreciable. A medida que pasa el tiempo y la diferencia de concentraciones entre el aire y el captador va disminuyendo, la incorporación de analitos en el captador se reduce, perdiéndose la linealidad y

estableciéndose una etapa curvilínea. Por último se alcanza el equilibrio igualándose las concentraciones de analito en el medio de muestreo y el aire.

Figura 15. Curva teórica de acumulación en un captador pasivo

El muestreo debe realizarse en la etapa cinética o en la curvilínea, donde las tasas de muestreo específicas de cada compuesto tendrán que determinarse posteriormente considerando la influencia de las variables meteorológicas, obteniéndose finalmente una estimación del volumen de aire muestreado.

Tradicionalmente la utilización de captadores pasivos asume que este tipo de captadores muestrean principalmente la fase gaseosa del aire. Sin embargo la detección de contaminantes mayoritariamente asociados al material particulado, como puede ser el BDE-209 (0,997 fracción adsorbida al PM según el modelo Mackay), en altas concentraciones (de la Torre et al., 2016), evidencia la captación de partículas por parte de estos dispositivos. Lamentablemente no existe un consenso claro sobre el porcentaje ni el tipo de partículas que estos dispositivos muestrean. La comunidad científica se encuentra en la actualidad en pleno debate sobre estos procesos (Colbeck, 2008; Klanova et al., 2008; Chaemfa et al., 2009b; Bohlin et al., 2010; Abdalah y Harrad, 2010), si bien se estima que un 10% de las partículas en suspensión en aire ambiente podrían quedar retenidas en el muestreador pasivo, siendo probablemente las partículas inferiores a 2 μm las recolectadas (Klánová et al., 2008; Chaemfa et al., 2009b; Bohlin et al., 2010). Sin embargo, aún son necesarios estudios como el descrito en el presente trabajo, donde se evalúen niveles obtenidos con captadores activos y pasivos en los mismos puntos y bajo las mismas condiciones ambientales, que arrojen datos de calidad que posibiliten la comparación de los niveles de concentración de cada contaminante.

En la actualidad se puede encontrar una gran variedad de captadores pasivos para el muestreo de COP en aire. Estos pueden incluir distintos medios de recolección: membranas semipermeables (SPMD, *Semipermeable Membrane Devices*) (Gioia et al., 2006; Cranor et al., 2009), espumas de poliuretano (Bohlin et al., 2008; Pozo et al., 2004), resina de copolímero de estireno-divinilbenceno (XAD; Wania et al., 2003), y superficies de cristal recubiertas de una fina capa de polímero (POGs, *Polymer-coated Glass*; Harner et al., 2003). De entre todos ellos los más utilizados actualmente son los PUF y la resina XAD (UNEP, 2013). Además se han utilizado matrices biológicas como mantequilla (Ockenden, 2001), agujas de pino (Chen et al., 2012), musgos (Harmens et al., 2013), líquenes (Augusto et al., 2013), suelos ricos en materia orgánica (Shoeib y Harner, 2002) y corteza de árbol (Salamova y Hites, 2010).

En el presente estudio se utilizó un disco de espuma de poliuretano, de 14 cm de diámetro, 13 mm de grosor y una densidad de 0,030 g/cm³ (Techno Spec S.L.). El PUF se colocó en el interior de un captador formado por dos hemisferios de acero inoxidable, de diferentes tamaños (hemisferio superior: 26 cm de diámetro, hemisferio inferior: 21 cm de diámetro) para dejar un hueco entre ambos y permitir la libre circulación del aire (Figura 16). Esta estructura sirve para proteger el PUF de las precipitaciones y la radiación solar, a la vez que amortigua los efectos del viento.

Figura 16. Detalle del PUF (a) $t=0$ y (b) $t=fin$ del muestreo; (c) captadores pasivos colocados en el punto de muestreo (flechas amarillas indicando el flujo teórico de aire)

En el caso de los PUF el principal mecanismo que controla la incorporación de los analitos al medio de muestreo es la adsorción, lo que determina que solo se puede llevar a cabo un muestreo cuantitativo mientras el muestreo permanezca en la fase lineal (Górecki y Namieśnik, 2002; Bartkow et al., 2005; Hazrati y Harrad, 2007). Los tiempos de muestreo establecidos (< 2 meses) permiten asegurar la permanencia de los compuestos en la fase lineal de muestreo, pudiéndose obtener posteriormente el volumen de aire equivalente muestreado (Shoeib y Harner, 2002; Melymuk et al., 2011) tal y como se muestra a continuación.

Cálculo del volumen muestreado con los captadores pasivos

El cálculo de la concentración mediante la aplicación directa de la ecuación de Fick para la difusión pocas veces es posible, debido a diversos factores como la influencia de las condiciones ambientales, el hecho de que la eficacia de recolección del medio receptor no suele ser nunca del 100%, las posibles pérdidas de analito hacia otras partes del captador y también debido a que los captadores no se encuentran en el estado estacionario (Górecki y Namieśnik, 2002). Por ello en la práctica existe la necesidad de calibrar los captadores pasivos para estimar la concentración de los contaminantes, lo cual se realiza principalmente mediante tres métodos: (i) estudios de calibración con captadores de alto volumen; (ii) utilización de compuestos de depuración y (iii) utilización de modelos teóricos.

El primer método utiliza captadores de alto volumen que muestrean a la vez que los pasivos, y considera tanto contaminantes en fase gaseosa como contaminantes asociados al material particulado (Holt et al., 2017). Sin embargo los resultados se pueden ver influenciados por el carácter puntual de los muestreos con captadores de alto volumen, frente a las medidas promediadas en un intervalo de tiempo mayor de los captadores pasivos. El segundo método se basa en la adición al PUF de determinados congéneres de referencia marcados isotópicamente o compuestos nativos que no existen en la matriz que se va a muestrear (compuestos de depuración), que presentan un amplio intervalo de volatilidades y tienen propiedades similares a los compuestos de interés (Harner et al., 2004; Tuduri et al., 2012). A través de la pérdida de estos compuestos se puede calcular la tasa de acumulación del captador, sin embargo no son aplicables a compuestos asociados a partículas.

Por ello en este estudio se ha aplicado un modelo teórico (descrito por Shoeib y Harner, 2002) para calcular el volumen de aire muestreado por los captadores pasivos. Se utilizó una plantilla suministrada por la Red Global de Muestreo Pasivo de COP (GAPS) (Harner, T., 2017). La ecuación utilizada para calcular el volumen de aire muestreado (Ec 1)

tiene en cuenta tanto las características físicas del PUF como las condiciones meteorológicas de la zona de estudio, además de características físico-químicas del contaminante estudiado (a través de su coeficiente de partición octanol-aire o K_{OA}).

$$V_{aire} = K'_{PUF-a} \times V_{PUF} \times (1 - \exp\left[\frac{-t \times K_A}{\frac{K'_{PUF-a}}{D_{film}}}\right]) \quad (Ec 1)$$

Donde:

- V_{aire} = volumen de aire muestreado (m^3)
- K'_{PUF-a} (adimensional) = cociente entre la concentración de analito en el PUF y el aire cuando se alcanza equilibrio = $K_{PUF-a} \rho_{PUF}$
- ρ_{PUF} = densidad del PUF = Masa $_{PUF}$ / V_{PUF} (g/m^3)
- V_{PUF} = volumen del PUF (m^3)
- $\log K_{PUF-a} = 0,6366 \log K_{OA} - 3.1774$
- K_{OA} = coeficiente de partición octanol-aire (Anexo II)
- K_A = coeficiente de transferencia de masa ($m/día$) = $R / \text{Área superficial}_{PUF}$ (m^2)
- R = tasa de muestreo efectiva ($m^3/día$) (asumiendo $4 m^3/día$)
- t = tiempo de muestreo del captador (días)
- D_{film} (m) = espesor efectivo del PUF = $V_{PUF}(m^3) / \text{Área superficial}_{PUF} (m^2)$

3.3.- Análisis químico

El análisis de COP en muestras de aire es un trabajo de gran complejidad debido a que los analitos de interés se encuentran presentes en cantidades de ultra-trazas (ppb), lo que supone niveles mucho más bajos que otros compuestos interferentes también presentes en la matriz (Jones y de Voogt, 1999; Tang, 2013). Esto hace necesario la utilización de métodos de análisis largos y complejos (Ni et al., 2011; Xu et al., 2013; UNEP, 2013) que se componen de las etapas que se describen en los siguientes puntos.

Todos los análisis del presente estudio se han realizado en los laboratorios del Grupo de Contaminantes Orgánicos Persistentes del Centro de Investigaciones Energéticas,

Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). El Grupo de COP forma parte de la Red de Laboratorios de la UNEP especializados en COP y de la Red de Laboratorios de la Comunidad de Madrid (nº 193). Dicho laboratorio dispone además de la certificación ISO 9001:2008 para el “Diseño, desarrollo y realización de ensayos de compuestos orgánicos persistentes mediante técnicas de cromatografía y espectrometría de masas”.

3.3.1.- Acondicionamiento

Acondicionamiento de las espumas de poliuretano

Para eliminar impurezas derivadas del proceso de fabricación, almacenamiento y transporte de los PUF, antes de su uso se llevó a cabo un acondicionamiento de los mismos. Se realizaron dos extracciones Soxhlet, la primera con acetona (400 mL; 24 horas) y otra con dietil éter (400 mL; 24 h). Tras la limpieza los PUF se secaron a temperatura ambiente, se envolvieron en papel de aluminio, y se guardaron en bolsas de polietileno con cierre de zip congeladas a -20°C hasta el muestreo.

Acondicionamiento y pesada de filtros

El acondicionamiento de los filtros se realizó en primer lugar calentándolos a 450°C durante 24 horas para eliminar posibles impurezas orgánicas asociadas a su fabricación, transporte o almacenamiento (Cindoruk y Tasdemir, 2007). Posteriormente se mantuvieron en cámara climática tal y como se establece en las normas de referencia para la determinación gravimétrica de materia particulada en aire ambiente (UNE-EN 12341:1999 y UNE-EN 14907:2006). Los filtros se pesaron en balanza electrónica de precisión (Sartorius, BP 211D) con resolución de 10 µg, y bajo condiciones de temperatura (20 ± 1 °C; media $\pm$ SD) y humedad relativa ($50\% \pm 5\%$) controladas. Se obtuvieron diferencias de medida (triplicado) inferiores a ± 500 µg en todos los casos tal y como establece la norma para filtros sin carga (UNE-EN 14907:2006).

Tras el muestreo los filtros se trasladaron de nuevo a la cámara climática donde se repitió el proceso de estabilización y pesada UNE-EN 14907:2006. De esta forma se obtuvo la masa de partículas recogida por el filtro, considerada como la diferencia de masa final e inicial. Los filtros pesados se almacenaron a -20°C hasta su análisis.

Como parámetro de control del buen funcionamiento de la cámara se introdujeron además en la misma dos filtros blancos de referencia. Durante las dos semanas anteriores a la toma de muestras se pesaron a diario hasta alcanzar un peso estable. En cada sesión de pesada se evaluaron siempre primero estos filtros y se registraron las medidas, de forma similar a los filtros de muestra (límite de aceptación de las pesadas: $\pm 500 \mu\text{g}$).

3.3.2.- Extracción

Esta etapa consiste en transferir los compuestos de interés de la matriz de estudio a un disolvente orgánico de la forma más selectiva y cuantitativa posible. Para ello en el presente trabajo se realizaron extracciones sólido-líquido mediante Soxhlet utilizando tolueno (400 mL PUF de captadores pasivos y filtros de PM / 500 mL PUF de CAV, 24 h) como disolvente de extracción. El tolueno permite extraer una gran cantidad de analitos de forma simultánea y mejora la recuperación de compuestos coplanares como PCDD/F, PCB no orto sustituidos y de algunos congéneres como el BDE-209 (Covaci et al., 2003; Kukučka, 2012).

Como paso previo a la extracción se añadieron a las muestras los siguientes patrones de extracción (1613-LCS, WP-LCS, iPCBs-LCS, BFR-LCS y MDP; ver *Anexo II. Tabla 2 Relación de patrones utilizados y límites de cuantificación*), suministrados por Wellington Laboratories Inc. (Guelph, Ontario, Canadá) y Cambridge Isotope Laboratories Inc. (Andover, Massachusetts, Estados Unidos). La utilización de estos patrones marcados isotópicamente (^{13}C) junto con los de inyección no solo permite establecer la eficiencia del proceso analítico en base a la recuperación obtenida de los compuestos marcados, sino que además posibilita la cuantificación de los compuestos nativos (^{12}C) mediante el método de dilución isotópica (US EPA, 1994).

3.3.3.- Purificación y fraccionamiento

Aun consiguiendo una gran selectividad en la etapa de extracción, resulta casi imposible evitar que algunos interferentes presentes en la muestra se transfieran también al disolvente. Esos compuestos pueden complicar la determinación de los analitos de interés y por tanto resulta de gran importancia tratar de eliminarlos en la medida de lo posible mediante una etapa de purificación. En el presente trabajo la purificación se realizó en dos pasos:

En primer lugar se realizó una purificación manual, mediante cromatografía de adsorción sólido-líquido en columna abierta (20 g de sílice SiO_2 ácida al 44% H_2SO_4 en peso) eluída a presión atmosférica. La muestra se añadió sobre la columna acondicionada (50 mL hexano) para posteriormente eluirse con 150 mL de hexano. El extracto obtenido se concentró en rotavapor y preparó para realizar una purificación automatizada en columnas cerradas eluídas a presión. En este segundo paso se utilizó un sistema automatizado (Power Prep®; Fluid Management Systems Inc, Watertown, MA, Estados Unidos) con columnas de sílice multicapa (4 g de sílice ácida, 2 g de sílice básica y 1,5 g de sílice neutra), alúmina básica (Al_2O_3 ; 11 g) y carbón activo (PX-21; 2g). De esta manera no solo se consigue la eliminación de interferencias gracias a la elección de disolventes con la adecuada polaridad, sino que además se consigue la separación/fraccionamiento de los analitos en función de su planaridad aprovechando la capacidad del carbón activo para retener moléculas de geometría plana (PCDD/F y no orto PCB), a través de un mecanismo de transferencia de carga (Krokos et al., 1997). Este fraccionamiento facilita la siguiente etapa del proceso analítico, ya que disminuye el número de analitos que han de separarse posteriormente cromatográficamente y evita interferencias en el análisis instrumental, como coelución de congéneres (Xu et al., 2013). Los detalles completos de este método automatizado se han descrito previamente (de la Torre, 2010).

Se obtuvieron dos fracciones para cada muestra. La fracción 1 contenía PCDD/F y dlPCB no orto sustituidos (noPCB). La fracción 2 contenía los dlPCB mono orto sustituidos (moPCB), iPCB, PBDE, decloranos y el resto de retardantes de llama analizados (DBDPE, PBEB, HBBz, BB-153 y BTBPE).

Los extractos finales se concentraron en rotavapor y se pasaron a vial ámbar bajo corriente de nitrógeno (Techne). Por último las muestras se marcaron con patrones de inyección (1613-ISS, WP-ISS, iPCB-ISS y BDE-CVS-EISS; Wellington Laboratories) y se redisolvieron en nonano antes de su posterior análisis instrumental.

3.3.4.- Análisis instrumental y cuantificación

El análisis instrumental consta de dos etapas: separación cromatográfica y determinación instrumental. La primera de ellas se llevó a cabo mediante cromatógrafos de gases de alta resolución (HRGC; Agilent 6890N GC) equipados con columnas capilares no

polares (DB-5ms 60 m x 0,25 mm d.i x 0,25 μ m de espesor de fase para PCDD/F y PCB; DB-5ms 15 m x 0,25 mm d.i. x 0,10 μ m para decloranes y BFR).

Para la identificación y detección de PCDD/F, PCB, PBDE y retardantes de llama noPBDE se usó la espectrometría de masas de alta resolución (HRMS; Micromass Auto Spec Ultima[®] NT), trabajando en modo de impacto electrónico (EI), y una resolución mayor de 10.000 (10 % de valle). La utilización de este equipamiento se hace especialmente necesaria para la determinación de contaminantes emergentes en matrices ambientales en las que los niveles de concentración esperados se sitúan en el intervalo de las ultra-trazas como es el caso de esta investigación. En cambio para los Declorantes (DP, Dec 602, 603, y CP) se utilizó un cuadrupolo (LRqMS) trabajando en modo de ionización química (NCI) con metano (Agilent 4973MSD). En la Tabla 8 se listan las condiciones experimentales utilizadas en el análisis instrumental. Los detalles completos de los iones monitorizados se incluyen en el Anexo II. Tabla 2.

Tabla 8. Principales características de los métodos instrumentales utilizados

	HRGC	MS
PCDD/F y PCB	Flujo constante:1 mL/min	Línea de transferencia: 280°C
	Inyector: 280°C Splitless	
	Horno: 100°C (1 min) - 20°C/min - 220°C (1 min) - 3°C/min -310°C (10 min)	Fuente:280°C
	Columna: DB-5ms 60m x 0,25 mm d.i. x 0,25 μ m	EI (35 eV) 10.000
BFR¹	Flujo constante:1 mL/min	Línea de transferencia: 280°C
	Inyector: 280°C Splitless	
	Horno: 100°C (1 min) - 25°C/min - 250°C - 1.5°C/min -260°C (7,7min) - 25°C/min -325°C	Fuente:280°C
	Columna: DB-5ms 15m x 0,25 mm d.i. x 0,10 μ m	EI (35 eV) 10.000
Decloranes²	Flujo constante:1 mL/min	Línea de transferencia: 300°C
	Inyector: 140°C (1 min) -20°C/min -310°C	
	Pulsed Splitless (30 psi)	Fuente:150°C
	Horno: 180°C – 700°C/min -300°C	Cuadrupolo:150°C
	Columna: DB-5ms 15m x 0,25 mm d.i. x 0,10 μ m	NCI (Metano 40%)

¹ BFR = PBDE, PBEB, HBBz, BB-153, DBDPE y BTBPE; ² decloranes = declorane plus, Dec 602, Dec 603, Dec 604, clordano plus y mirex

3.3.4.1.- Identificación, cuantificación y aseguramiento de la calidad

Los criterios utilizados para la identificación de los distintos analitos fueron los siguientes (UNEP, 2013): i) diferencia entre el tiempo de retención del compuesto de interés nativo (^{12}C) y de su patrón o marcado (^{13}C) inferior a 1 s, ii) relación señal/ruido de cada ión cuantificador superior 3, iii) relación isotópica de los iones seleccionados, compuestos marcados y nativos, inferior al $\pm 15\%$ de su valor teórico.

La cuantificación de las muestras se llevó a cabo mediante el método de dilución isotópica (US EPA, 1994), utilizando patrones marcados con ^{13}C , que coeluyen cromatográficamente con sus respectivos compuestos nativos, asumiendo que el comportamiento de unos y otros es idéntico para la matriz objeto de análisis (Alonso y Rodríguez-González, 2013). La cuantificación de cada analito se realizó con su correspondiente marcado, con los patrones añadidos antes de la etapa de extracción tal y como se muestra en el Anexo II. Tabla 2.

Para el cálculo de las recuperaciones analíticas se utilizaron los patrones de recuperación, que se añadieron justo antes de la inyección (Anexo II. Tabla 2). Las recuperaciones medias de las distintas familias analizadas en el presente estudio se listan en la Tabla 9. Los resultados se clasifican en función de la matriz. Las recuperaciones medias obtenidas 83 - 100 % para iPCB, 79 - 95 % para dlPCB y 61 - 78% para PCDD/F se encuentran dentro de los valores descritos en la norma (UNE-EN 1948-3:2007 y UNE-EN 1948-4:2011+A1). Para el resto de analitos dada su novedad no se dispone en la actualidad de métodos estandarizados, sin embargo los resultados obtenidos (69 - 97 % PBDE, 62 - 107 % BTBPE, 87 - 114 % BB-153, 45 - 81 % HBBz y 77 % -83 % TDP) se consideran satisfactorios.

Como se ha mencionado anteriormente, se analizaron blancos de campo y de laboratorio, para evaluar la posible contaminación fruto del despliegue de los captadores. Los blancos de campo se utilizaron para corregir los niveles de contaminantes detectados en las muestras, restando la cantidad de contaminante cuantificado en el blanco a la cantidad medida en la muestra. En todos los casos los blancos fueron inferiores al 5% del nivel mínimo cuantificado en las muestras. Adicionalmente, durante el análisis instrumental se realizaron blancos de procedimiento, inyectando en el sistema soluciones de nonano entre muestra y muestra, para comprobar que no existiera efecto memoria, encontrándose siempre por debajo de los límites de detección.

Tabla 9. Recuperaciones medias (media $\pm$ SD) obtenidas en este estudio

	CAPTADORES ACTIVOS					CAPTADORES PASIVOS
	PUF	PST	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	PUF
¹³ C ₁₂ -iPCB	100 $\pm$ 64	87 $\pm$ 32	90 $\pm$ 64	84 $\pm$ 30	83 $\pm$ 33	86 $\pm$ 37
¹³ C ₁₂ -moPCB	92 $\pm$ 70	81 $\pm$ 28	83 $\pm$ 54	88 $\pm$ 49	73 $\pm$ 30	80 $\pm$ 29
¹³ C ₁₂ -noPCB	85 $\pm$ 44	119 $\pm$ 63	106 $\pm$ 62	103 $\pm$ 47	86 $\pm$ 42	87 $\pm$ 37
¹³ C ₁₂ -diPCB	89 $\pm$ 59	95 $\pm$ 31	91 $\pm$ 44	93 $\pm$ 34	79 $\pm$ 27	83 $\pm$ 30
¹³ C ₁₂ -PCDD	61 $\pm$ 25	75 $\pm$ 22	77 $\pm$ 24	72 $\pm$ 24	70 $\pm$ 30	66 $\pm$ 22
¹³ C ₁₂ -PCDF	61 $\pm$ 26	77 $\pm$ 26	79 $\pm$ 29	75 $\pm$ 29	71 $\pm$ 35	66 $\pm$ 23
¹³ C ₁₂ -PCDD/F	61 $\pm$ 25	76 $\pm$ 24	78 $\pm$ 27	74 $\pm$ 27	71 $\pm$ 33	66 $\pm$ 23
¹³ C ₁₂ -PBDE	82 $\pm$ 23	91 $\pm$ 26	90 $\pm$ 37	97 $\pm$ 27	69 $\pm$ 31	80 $\pm$ 18
¹³ C ₆ -BTBPE	62 $\pm$ 14	64 $\pm$ 40	107 $\pm$ 81	67 $\pm$ 38	95 $\pm$ 81	71 $\pm$ 35
¹³ C ₁₂ -BB-153	93 $\pm$ 29	102 $\pm$ 38	106 $\pm$ 38	114 $\pm$ 38	95 $\pm$ 31	87 $\pm$ 28
¹³ C ₆ -HBBz	81 $\pm$ 52	60 $\pm$ 43	61 $\pm$ 61	68 $\pm$ 66	45 $\pm$ 41	69 $\pm$ 54
¹³ C ₁₀ -TDP	78 $\pm$ 23	77 $\pm$ 24	80 $\pm$ 23	83 $\pm$ 24	77 $\pm$ 23	78 $\pm$ 18

3.4.- Análisis de datos

Los resultados obtenidos se han analizado estadísticamente mediante los programas Statgraphics Centurion™ XVII para Windows, IBM SPSS Statistics 24 y Microsoft Excel. Primeramente se realizó un análisis exploratorio y descriptivo de los datos, calculando varios estadísticos de tendencia central, de variabilidad y de forma (promedio, desviación típica, percentiles, mínimo, máximo), que se representa mediante tablas y diagramas de cajas y bigotes. En estos diagramas el borde inferior de la caja representa el percentil 25, la línea central el percentil 50 (mediana), y el borde superior el percentil 75. La media se representa con un signo “+”. Las barras muestran el máximo y el mínimo, y los puntos fuera de la caja representan valores atípicos moderados o extremos (puntos/asteriscos, situados a más de 1,5/3 veces el rango intercuartílico desde los percentiles 25 y 75). Para encontrar diferencias estadísticamente significativas se utilizaron las siguientes pruebas: análisis de la varianza simple o ANOVA (variables normales), U de Mann-Whitney, Kruskal-Wallis y mediana de Mood (variables no normales). La normalidad de las variables se comprobó aplicando pruebas de normalidad (Shapiro-Wilk y Chi-Cuadrada) y de bondad de ajuste a la distribución normal (Kolmogorov-Smirnov). El estudio de la relación de las concentraciones de contaminantes con las variables meteorológicas se realizó mediante un análisis de correlación múltiple de Pearson. Además, para evaluar las relaciones de los contaminantes entre sí, se realizó un análisis de componentes principales (rotación varimax y normalización ln previa).

CAPÍTULO 4- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los experimentos realizados han posibilitado la obtención de una gran cantidad de datos. Se han analizado 79 analitos, en 5 matrices (PUF-MA, PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁) obtenidas en 15 muestreos activos (MA) y 1 matriz (PUF) obtenida en 8 (4 muestreos de 1 y 2 meses) muestreos pasivos. En total se han obtenido 6557 datos de concentración, a los que se han incorporado sumatorios, contribuciones a perfiles y patrones, y datos meteorológicos. De esta forma, la matriz de datos generados se considera suficiente para, a través de su estudio y análisis, abordar los objetivos de investigación anteriormente propuestos.

La discusión de los resultados se ha vertebrado a partir del perfil de contaminantes en el aire. Para ello se ha utilizado el perfil de concentración total (PUF + PST) medio obtenido en los muestreos activos. La elección de estas muestras para realizar la primera aproximación al contenido de contaminantes en el aire asume una mayor representatividad para estas matrices (PUF y PST obtenidas con captadores activos), dado que suponen la obtención total máxima de las fases gaseosa y particulada del aire. A continuación la discusión de los resultados se realiza de manera separada para cada familia de contaminantes (PCB, retardantes de llama y PCDD/F). En cada una de estas se analizan de forma transversal: i) las concentraciones obtenidas en las distintas matrices, ii) los patrones de concentración, iii) la influencia de la estacionalidad y de los parámetros meteorológicos en los dos puntos anteriores, iv) se proponen sus principales fuentes potenciales, v) se estudia su fraccionamiento en las distintas matrices obtenidas y vi) se comparan los resultados obtenidos con muestreadores activos y pasivos. De manera complementaria se ha estudiado el contenido tóxico y las relaciones entre contaminantes.

Todos los datos de concentración de contaminantes obtenidos en los experimentos se recogen los Anexos de este documento. Para hacer posible una comparación real de las concentraciones obtenidas en el presente trabajo con otras recogidas en la literatura, estas se expresan en volumen de aire sin normalizar, referidas a condiciones de presión y temperatura ambientales. Para el cálculo de las medias, medianas y demás estadísticos descriptivos se ha considerado el límite de detección en el caso de que la muestra tuviese valores inferiores a los límites de cuantificación (no detectada; ND).

4.1.- Perfil de contaminantes orgánicos persistentes. Concentraciones totales obtenidas con muestreadores activos de alto volumen

Todos los contaminantes analizados se detectaron en el aire ambiente de Madrid en al menos una de las matrices obtenidas en los muestreos activos. Sin embargo, la frecuencia de detección (número de muestras con concentración superior a los límites de cuantificación / número de muestras) varió en gran medida entre los analitos estudiados (Figura 17).

Figura 17. Frecuencia de cuantificación ($>LOD/n$ %; MA) para cada contaminante

En todas las muestras se cuantificaron niveles de PCB, PBDE y PCDD/F. De todos los decloranes, el TDP fue el que se cuantificó en mayor número de muestras (89 %), seguido del mirex (34 %). Entre los retardantes de llama bromados distintos de los PBDE, el BB-153 fue el que presentó un mayor porcentaje de detección (60 %), seguido del PBEB (43 %) y del HBBz (38 %). El resto de contaminantes se detectaron y cuantificaron con mucha menos frecuencia como es el caso del CP y Dec 603 que se cuantificaron únicamente en 1 y 2 muestras, respectivamente.

Para establecer un primer perfil de contaminación se utilizaron las concentraciones totales (suma de la fase gas y del filtro de partículas totales). Todos los datos obtenidos para cada muestreo ($n=14$) junto con los principales estadísticos descriptivos anuales (media, desviación estándar, mediana, mínimo y máximo) se recogen en la Figura 18 y Tabla 10. Debido a la gran dispersión de los datos se decidió establecer el perfil de contaminantes a partir de las medianas. Los TPCB (437 pg/m^3 , 100 %; mediana y porcentaje de detección) resultaron los contaminantes mayoritarios, seguidos de los TPBDE ($13,9 \text{ pg/m}^3$ – 100 %), decloranes ($2,26 \text{ pg/m}^3$ – 100 %), BFR no PBDE ($0,18 \text{ pg/m}^3$ – 79 %) y finalmente de TPCDD/F ($0,07 \text{ pg/m}^3$ – 100 %). Dentro de los PCB los TiPCB resultaron los mayoritarios

(309 pg/m^3 – 100 %) con concentraciones hasta 3 veces superiores a las descritas para TdlPCB (111 pg/m^3 – 100 %).

$$[\text{TPCB}] > [\text{TPBDE}] > [\text{decloranes}] \approx [\text{BFR no PBDE}] > [\text{TPCDD/F}]$$

Figura 18. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración total (pg/m^3 ; PUF+PST) de TPCB, TPBDE, decloranes, BFR no PBDE y TPCDD/F

Tabla 10. Concentraciones (pg/m^3) totales (PUF+PST) obtenidas con los captadores de alto volumen

	PCB				PBDE	BFR no PBDE					Decloranes							PCDD/F		
Muestreo ¹	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPCB	TPBDE	BTBPE	BB-153	HBBz	PBEB	DBDPE	TDP	f_{anti}^*	Mirex	Dec 602	Dec 603	Dec 604	CP	TPCDD	TPCDF	TPCDD/F
MA1	115	29,5	0,23	145	25,6	ND	0,04	ND	0,05	0,01	1,95	0,61	0,01	ND	ND	ND	ND	0,166	0,212	0,378
MA2	116	22,4	0,17	138	8,87	ND	0,02	ND	0,02	0,01	0,93	0,60	0,02	ND	ND	ND	ND	0,170	0,244	0,414
MA3	233	55,8	0,53	290	35,1	ND	0,05	ND	0,06	ND	0,93	0,43	0,10	ND	ND	ND	ND	0,124	0,169	0,293
MA4	618	159	0,81	780	9,18	ND	0,06	ND	0,12	ND	6,53	0,73	0,78	0,01	ND	ND	ND	0,026	0,040	0,065
MA5	309	159	0,80	468	7,16	ND	0,01	0,02	0,05	ND	2,62	0,63	ND	ND	ND	ND	ND	0,031	0,042	0,073
MA6	329	149	0,90	479	6,28	ND	0,03	0,04	0,04	ND	1,23	0,77	ND	ND	ND	ND	ND	0,024	0,036	0,060
MA7	361	253	2,42	616	22,7	ND	0,25	ND	ND	ND	0,91	0,72	0,65	0,01	ND	ND	ND	0,034	0,046	0,080
MA8	499	120	2,79	621	16,1	ND	ND	ND	ND	ND	0,14	0,54	ND	ND	ND	ND	ND	0,026	0,033	0,059
MA9	736	200	1,99	938	30,4	ND	ND	ND	ND	ND	2,53	0,62	ND	0,02	ND	ND	ND	0,030	0,034	0,063
MA10	227	55,8	1,84	285	22,4	ND	0,001	5,25	20,8	ND	1,33	0,48	1,90	ND	ND	ND	ND	0,033	0,009	0,043
MA11	352	81,0	3,39	437	28,0	ND	0,17	11,6	23,1	ND	4,61	0,73	2,57	0,01	0,01	0,25	ND	0,056	0,020	0,076
MA12	91,0	13,1	0,59	105	11,6	1,19	0,04	7,82	18,0	ND	1,59	0,88	2,30	ND	ND	0,10	ND	0,038	0,081	0,120
MA13	215	110	0,56	325	5,35	2,56	0,16	9,05	6,25	ND	1,71	0,96	2,04	ND	ND	0,14	ND	0,035	0,032	0,067
MA14	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA15	NA	NA	NA	NA	10,8	ND	ND	ND	ND	ND	1,54	0,90	ND	ND	ND	ND	0,03	0,050	0,085	0,130
Media	323	108	1,31	433	17,1	0,27	0,06	2,42	4,89	0,003	2,04	0,68	1,15	0,01	0,01	0,16	0,03	0,06	0,08	0,14
SD	196	73,7	1,06	255	10,0	0,73	0,08	4,15	8,75	0,002	1,68	0,16	1,05	0,01	-	0,08	-	0,05	0,08	0,13
Mediana	309	110	0,81	437	13,9	0,004	0,04	3E-04	0,05	0,002	1,56	0,68	0,78	0,01	-	0,14	-	0,04	0,04	0,07
Min	91,0	13,1	0,17	105	5,35	0,004	2E-04	3E-04	3E-04	0,002	0,14	0,43	0,01	0,01	0,00	0,10	0,00	0,02	0,01	0,04
Max	736	253	3,39	938	35,1	2,56	0,25	11,6	23,1	0,01	6,53	0,96	2,57	0,02	0,01	0,25	0,03	0,17	0,24	0,41
FC ²	13/13	13/13	13/13	13/13	14/14	2/14	11/14	6/14	10/14	2/14	14/14	-	9/14	4/14	1/14	3/14	1/14	14/14	14/14	14/14

¹MA = Muestreo Activo; ²FC= frecuencia de cuantificación (número de muestra >LOQ / número total de muestras); ND = no detectado (< límite de detección); NA = no analizado en alguna de las dos matrices (PUF o PST); * Adimensional; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15)

4.2.-Policlorobifenilos

Los resultados de concentración total de TPCB, obtenidos con los captadores de alto volumen se recogen en la Tabla 10 y Tabla 11. Como se ha comentado anteriormente, en todas las muestras analizadas se detectaron y cuantificaron ($>mLOQ$; Anexo II. Tabla 2) niveles de PCB. Los principales estadísticos descriptivos obtenidos para PCB indicadores y PCB similares a dioxinas, diferenciando en estos últimos entre no orto PCB y mono orto PCB, se listan y resumen en la Tabla 11 y Figura 19. Para evaluar la influencia de la estacionalidad en los niveles de concentración, estos se han descrito para cada estación (invierno, primavera, verano y otoño) y de forma agrupada (media anual). De manera complementaria y teniendo en cuenta que estos compuestos pueden presentar un origen común, se han analizado las posibles relaciones del contenido de contaminantes total, no solo de PCB sino también de retardantes de llama, dioxinas y furanos en un apartado independiente (4.6.-Relaciones entre contaminantes) de este capítulo.

Tabla 11. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo – máximo (pg/m^3) y frecuencia de cuantificación) de los datos de concentración total de PCB (CAV, PUF+PST)

	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
TiPCB	155 $\pm$ 68,0	419 $\pm$ 174	435 $\pm$ 194	153 $\pm$ 87,5	323 $\pm$ 196
	(116)	(329)	(361)	(153)	(309)
	115 - 234	309 - 618	227 - 736	91,0 - 215	91,0 - 736
	3/3	3/3	5/5	2/2	13/13
TmoPCB	35,9 $\pm$ 17,6	156 $\pm$ 5,72	142 $\pm$ 82,6	61,5 $\pm$ 68,5	108 $\pm$ 73,7
	(29,5)	(159)	(120)	(61,5)	(110)
	22,4 - 55,8	149 - 159	55,8 - 253	13,1 - 110	13,1 - 253
	3/3	3/3	5/5	2/2	13/13
TnoPCB	0,31 $\pm$ 0,19	0,84 $\pm$ 0,06	2,49 $\pm$ 0,63	0,57 $\pm$ 0,02	1,31 $\pm$ 1,06
	(0,23)	(0,81)	(2,42)	(0,57)	(0,81)
	0,17 - 0,53	0,80 - 0,90	1,84 - 3,39	0,55 - 0,59	0,17 - 3,39
	3/3	3/3	5/5	2/2	13/13
TdiPCB	36,2 $\pm$ 17,8	156 $\pm$ 5,67	144 $\pm$ 82,5	62,1 $\pm$ 68,5	110 $\pm$ 74,1
	(29,7)	(160)	(123)	(62,1)	(111)
	22,5 - 56,4	150 - 160	57,6 - 255	13,7 - 111	13,7 - 255
	3/3	3/3	5/5	2/2	13/13
TPCB	191 $\pm$ 85,5	575 $\pm$ 176	579 $\pm$ 244	215 $\pm$ 156	433 $\pm$ 255
	(145)	(479)	(616)	(215)	(437)
	138 - 290	468 - 778	285 - 938	105 - 325	105 - 938
	3/3	3/3	5/5	2/2	13/13

La comparación de los niveles de concentración de COP, en este caso totales de PCB, en aire ambiente en diferentes estudios tiene que realizarse con especial cuidado, debido a que variaciones de concentración desde pg/m^3 hasta ng/m^3 pueden deberse a cambios de localización del punto de muestreo, periodo en el que se realiza el mismo (estacionalidad) o número de congéneres analizados e incluidos en los sumatorios. Asumiendo esta variabilidad, los niveles de TPCB obtenidos en este estudio ($433 \pm 255 \text{ pg/m}^3$; media $\pm$ SD) son similares a los descritos en otras ciudades europeas como Roma (553 pg/m^3 ; media, Menichini et al., 2007), Atenas ($80,5 - 348,6 \text{ pg/m}^3$; min – max, Mandalakis et al., 2002) o Birmingham ($252 \pm 156 \text{ pg/m}^3$; Halsall et al., 1995 y Harrad y Mao, 2004), e incluso Japón ($62 - 250 \text{ pg/m}^3$, min-max, en Yokohama, Kim y Masunaga, 2005). Se han documentado valores más elevados en zonas de Asia como la India donde mediciones realizadas en 2006 y 2007 en varias ciudades arrojaron resultados de hasta 8.496 pg/m^3 (Chakraborty et al., 2013) o China, con niveles de TPCB entre 172 y 2.720 pg/m^3 en Guangzhou, una de las ciudades más desarrolladas y pobladas del sur del país (Chen et al., 2009). Como era de esperar, las concentraciones obtenidas en Madrid son inferiores a las descritas generalmente en ciudades de EEUU, donde se han llegado a reportar niveles de concentración total de PCB de hasta 14.237 pg/m^3 (Chicago; Simcik et al., 1997; Strandberg et al., 2001; Tasdemir et al., 2004), y de hasta 3.360 pg/m^3 (solo en fase gas en Baltimore, Offenbergh y Baker, 1999). Sin duda este hecho puede deberse a una mayor producción y/o utilización de PCB en EEUU, donde se instaló la principal compañía productora de PCB del mundo (Monsanto Chemical Company), suministradora del 99% de los PCB consumidos en EEUU y del 48 % del total mundial antes de su prohibición en EEUU en 1979 (ATSDR, 2000; Breivik et al., 2002; Erickson y Kaley, 2011). Aunque también existen otros estudios realizados en estas ciudades, que presentaron concentraciones totales más parecidas a las medidas en Madrid, como por ejemplo la llevada a cabo por Harner y Bidleman en Chicago con valores entre 143 y 621 pg/m^3 ($350 \pm 144 \text{ pg/m}^3$ de promedio) (Harner y Bidleman, 1998), lo que evidencia la gran variabilidad que pueden presentar estos datos incluso cuando se obtienen en las mismas localizaciones.

Figura 19. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración total (pg/m^3 ; PUF+PST) de TiPCB, TmoPCB, TnoPCB y TPCB por estación y media anual

Tal y como se puede observar en la Tabla 11 y Figura 19 las concentraciones de TPCB en aire durante la primavera y el verano fueron superiores (ANOVA, $p < 0,05$; prueba de medianas de Mood, $p < 0,05$) a las obtenidas en otoño e invierno. Similares resultados se han descrito en la bibliografía para localizaciones con climas semejantes (Halsall et al., 1995; Hu et al., 2010; Castro-Jiménez et al., 2012) y se corroboran con correlaciones positivas ($r = 0,635$; $p < 0,05$; Anexo III. Tabla 1) entre la temperatura y el contenido de TPCB. También se obtuvieron correlaciones para el TPCB con la humedad relativa ($r = -0,732$; $p < 0,01$) y la radiación solar ($r = 0,623$; $p < 0,05$). La evaporación de PCB procedentes de suelos y materiales contaminados se ha descrito como una gran fuente de estos contaminantes a la atmósfera (Simcik et al., 1997), siendo por tanto sus concentraciones mayores en la zona de estudio en primavera y verano, épocas con la mayor temperatura y radiación solar y con menor humedad relativa. Tal y como se ha comentado en el *Capítulo 1*, la producción de PCB en España cesó en 1984, prohibiéndose su utilización dos años después, por tanto su presencia en el aire ambiente solo puede estar ligada a la evaporación de materiales que los contengan y/o su transporte atmosférico a corta, media y/o larga distancia. Una relación muy fuerte con la temperatura indicará un mayor peso de la evaporación en los niveles atmosféricos, mientras que la influencia en mayor grado de la velocidad del viento señalaría la entrada en la zona de muestreo de masas de aire procedentes de otras zonas contaminadas como una fuente potencial de estos contaminantes en el aire.

Para profundizar en el análisis de la influencia de la temperatura en los niveles de PCB en aire ambiente, se utilizó la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ec 2). La Figura 20 muestra la regresión del logaritmo natural de la presión parcial (P_a , atm) de los congéneres con dependencia significativa de la temperatura ($p < 0,05$), frente a la inversa de la temperatura ($\frac{1}{T}$, K). Las presiones parciales se calcularon a partir de las concentraciones en aire, a través de la ley de los gases ideales. Tanto la pendiente (m), como el coeficiente de determinación (R^2) obtenidos de esta regresión, son buenos indicadores de si los contaminantes se ven más afectados por el transporte atmosférico de largo alcance o por la evaporación de las fuentes en el área de estudio. Los parámetros de la regresión se resumen en la Tabla 12 .

$$\ln P_a = m \left(\frac{1}{T} \right) + b \quad (Ec\ 2)$$

Todos los noPCB mostraron una dependencia muy significativa de la temperatura, con pendientes entre -6136 y -9999 K, y R^2 entre el 52% y el 73%. El PCB-189 fue el único moPCB que presentó una relación significativa con la temperatura, con una pendiente de -9536 K y $R^2 = 52\%$. Entre los iPCB también se observaron varios congéneres con dependencia significativa: PCB-28, PCB-52 y PCB-101. El congénere con la mayor dependencia de la temperatura (con la pendiente más pronunciada $m = -9999$ K y $R^2 = 73\%$) fue el PCB-77, lo que indica que pequeños cambios en la temperatura tienen un gran efecto en la concentración de su fase gaseosa. Todos estos valores se encuentran en el intervalo de pendientes encontradas en áreas urbanas, desde -2800 hasta -13 500 K (Harrad y Mao, 2004). La dependencia significativa de la temperatura observada para estos congéneres de PCB revela que la evaporación de fuentes locales es más importante que el transporte a larga distancia. El hecho de que la dependencia con la temperatura no se haya detectado en otros congéneres puede indicar un enmascaramiento de esta relación, debido a otras variables meteorológicas influyentes como la humedad relativa, la presión o la velocidad del viento (Currado y Harrad, 2000; Halsall et al., 1999).

Figura 20. Gráficos de regresión lineal del logaritmo natural de la presión parcial (P_a) de las concentraciones en fase gas de PCB-77, PCB-81, PCB-126, PCB-169, PCB-189, PCB-28, PCB-52 y PCB-101 frente a la inversa de la temperatura absoluta (ecuación de Clausius-Clapeyron)

Tabla 12. Parámetros de regresión de la ecuación de Clausius-Clapeyron

Congénere	m (pendiente)	b (ordenada en el origen)	R ² (%)	p
no-PCB				
PCB-77	-9999	-2,96	80	0,0002
PCB-81	-9060	-9,52	65	0,0008
PCB-126	-7289	-14,6	52	0,0056
PCB-169	-6136	-22,3	66	0,0007
mo-PCB				
PCB-123	-4851	-20,5	11	0,2701
PCB-118	-4159	-18,8	7	0,3771
PCB-114	-2824	-27,2	2	0,6536
PCB-105	-8987	-3,80	15	0,1906
PCB-167	-3652	-24,2	1	0,7379
PCB-156	-5603	-16,1	6	0,4331
PCB-157	-6067	-16,0	11	0,2745
PCB-189	-9536	-7,01	52	0,0055
i-PCB				
PCB-28	-5118	-16,90	65	0,0008
PCB-52	-5360	-14,30	51	0,0061
PCB-101	-4990	-15,50	33	0,0385
PCB-138	-3724	-20,90	4	0,4919
PCB-153	-3625	-21,30	10	0,2990
PCB-180	-5606	-16,50	26	0,0769

Para estudiar con mayor profundidad este tipo de contaminantes, a continuación se tratará cada grupo de PCB (TnoPCB, TmoPCB y TiPCB) por separado. El orden de la discusión se establece siguiendo la norma utilizada para el resto de familias evaluadas, de mayor a menor concentración, a partir del perfil, en este caso de PCB (contribución de cada grupo al TPCB). Todas las muestras presentaron un perfil de PCB similar. Los PCB indicadores arrojaron concentraciones estadísticamente superiores (Kruskal-Wallis y prueba de medianas de Mood, $p < 0,01$) a los obtenidos para los PCB similares a dioxinas, y dentro de estos últimos los TmoPCB presentaron a su vez niveles superiores ($p < 0,01$) a los obtenidos para TnoPCB. Cabe destacar que este perfil carece de variación estacional.

$$[\text{TiPCB}] > [\text{TmoPCB}] > [\text{TnoPCB}]$$

4.2.1.- Policlorobifenilos indicadores

Los niveles de TiPCB obtenidos ($323 \pm 196 \text{ pg/m}^3$; media $\pm$ SD; Tabla 10) en Madrid están en el mismo orden de magnitud que los descritos en otras zonas urbanas europeas como San Adrián de Besós ($76\text{-}297 \text{ pg/m}^3$; Mari et al., 2008b), Manchester (407 pg/m^3) y Cardiff (525 pg/m^3 ; Halsall et al., 1999), Bursa ($491,8 \pm 189,4 \text{ pg/m}^3$; media $\pm$ SD, Cindoruk y Tasdemir, 2007) o Roma (163 pg/m^3 ; Menichini et al., 2007).

Tal y como se obtuvo para el TPCB, los iPCB presentaron mayores concentraciones durante los muestreos realizados en primavera y verano (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$; ver Tabla 11 y Figura 19). Del mismo modo, se obtuvo una correlación positiva entre el TiPCB y la temperatura ($r = 0,648$; $p < 0,05$; Anexo III. Tabla 1) y negativa con la humedad relativa ($r = -0,678$; $p < 0,01$) y la presión atmosférica ($r = -0,695$; $p < 0,05$). Estas correlaciones se mantuvieron al considerar los niveles de los dos congéneres mayoritarios (PCB-101 y PCB-52; $r > 0,685$ $p < 0,01$ temperatura; $r < -0,703$ $p < 0,01$ humedad relativa; $r < -0,719$ $p < 0,01$ presión atmosférica; Anexo IV. Tabla 2), obteniéndose también una correlación positiva entre PCB-101 y la radiación solar ($r = 0,556$; $p < 0,01$). Estos resultados señalan otra vez a los procesos de evaporación y/o resuspensión como una fuente potencial de iPCB en el aire. Por su parte, las correlaciones negativas obtenidas entre TiPCB y la presión atmosférica, que incluso se observan para TnoPCB ($r < -0,592$; $p < 0,05$; Anexo III. Tabla 1) se deben a que los muestreos realizados en invierno, aquellos que como se ha comentado anteriormente ofrecieron menores concentraciones de PCB, se realizaron en días de altas presiones.

Fraccionamiento de iPCB

El estudio del fraccionamiento entre fase gas (PUF) y materia particulada (PST), así como de los niveles de concentración en cada tamaño de partícula evaluado, proporcionó resultados muy interesantes. La Figura 21 y Tabla 13 recogen los principales estadísticos descriptivos de las concentraciones de TiPCB en las distintas matrices analizadas. Las diferencias de concentración entre fase gas y materia particulada total fueron muy significativas (Kruskal-Wallis, $p < 0,00001$), con niveles mucho más altos en fase gas ($320 \pm 196 \text{ pg/m}^3$, media $\pm$ SD) que en la materia particulada total en suspensión ($3,94 \pm 4,55 \text{ pg/m}^3$), lo que supone solo un 1% de TiPCB asociados a la materia particulada (Figura 21).

Figura 21. Diagramas de cajas y bigotes de TiPCB en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1

Tabla 13. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo-máximo (pg/m^3) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales de TiPCB en el PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1

	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
PUF	$152 \pm 69,0$	418 ± 174	430 ± 195	$151 \pm 85,8$	320 ± 196
	(113)	(328)	(356)	(151)	(308)
	111 - 232	308 - 618	222 - 731	90,4 - 212	90,4 - 731
	3/3	3/3	5/5	2/2	13/13
PST	$2,98 \pm 1,44$	$0,79 \pm 0,35$	$4,63 \pm 2,86$	$6,16 \pm 8,12$	$3,94 \pm 4,55$
	(2,53)	(0,99)	(4,98)	(2,92)	(2,92)
	1,82 - 4,59	0,38 - 1,00	0,31 - 8,33	0,56 - 18,2	0,31 - 18,2
	3/3	3/3	5/5	4/4	15/15
PM_{10}	$2,02 \pm 1,67$		$2,54 \pm 1,68$	$10,4 \pm 18,8$	$4,56 \pm 10,3$
	(1,14)	0,57 - 0,75	(2,38)	(1,35)	(1,14)
	0,97 - 3,94		0,68 - 4,75	0,38 - 38,7	0,38 - 38,7
	3/3	2/2	4/4	4/4	13/13
$PM_{2,5}$	$1,95 \pm 1,17$		$3,07 \pm 3,96$	$11,9 \pm 14,5$	$5,08 \pm 8,94$
	(2,22)	0,06 - 0,25	(1,70)	(7,90)	(1,41)
	0,68 - 2,97		0,01 - 8,88	0,68 - 31,1	0,01 - 31,1
	3/3	2/2	4/4	4/4	13/13
PM_1		$0,30 \pm 0,21$	$1,82 \pm 2,10$		$4,18 \pm 7,97$
		(0,37)	(0,93)	23,5	(0,70)
		0,07 - 0,46	0,003 - 4,17		0,003 - 23,5
		3/3	4/4	1/1	8/8

La concentración de TiPCB en fase gas mostró diferencias estacionales (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$), con mayores niveles en primavera y verano (Figura 22). Este resultado no se mantuvo en las matrices obtenidas en el material particulado. Los TiPCB en los PUF presentaron mayores concentraciones al incrementarse la temperatura ($r = 0,644$; $p < 0,05$; Anexo III. Tabla 7) y menores niveles al aumentar la humedad relativa ($r = -0,673$; $p < 0,05$) siendo este parámetro mayor en invierno y otoño, lo que señala la evaporación de estos compuestos como una fuente importante de iPCB hacia el aire ambiente. La proporción de TiPCB en fase gas fue similar y muy elevada en todas las estaciones del año (98 - 100 %).

Figura 22. Diagramas estacionales de cajas y bigotes de TiPCB (pg/m^3) en (a) PUF y (b) PST

Los valores de concentración de TiPCB en PST ($2,92 \text{ pg/m}^3$; media anual) resultan similares a los obtenidos por Castro-Jiménez y colaboradores en Ethang de Thau (Francia) ($0,5 - 7 \text{ pg/m}^3$, Castro-Jiménez et al., 2011) y por Mandalakis y colaboradores en Atenas (1 pg/m^3 , suma de promedios de PCB-28, -52, -90&-101, 164&163&138, y -153, $n = 4$, Mandalakis et al., 2002). Como se ha mencionado anteriormente, existe una gran variabilidad en los resultados de concentración de PCB en aire ambiente, habiéndose reportado niveles en PST mayores a los analizados en este estudio en Bursa (Turquía, $69,2 \pm 54,6 \text{ pg/m}^3$ media $\pm$ SD, $n = 37$, Cindoruk y Tasdemir, 2007) o en varias ciudades de la India ($17,31 - 233,3 \text{ pg/m}^3$, Chakraborty et al., 2013).

No se detectaron diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de iPCB cuantificadas en los diferentes filtros de partículas PST, PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM_1 (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$; Figura 21). Como se ha mencionado en la *Introducción*, la fracción PST se compone de todo el material particulado en suspensión, mientras que las fracciones PM_i se componen de las partículas con diámetro aerodinámico $\leq i (\mu\text{m})$, por lo que la fracción PM_{10} incluye a $\text{PM}_{2,5}$ y ésta a su vez a PM_1 . Esto implica que los TiPCB presentes en la fase particulada se asociarán principalmente con la fracción de menor tamaño de partícula estudiado (PM_1), ya que al añadir material particulado de mayor tamaño los niveles detectados en las muestras no fueron significativamente mayores.

Patrones de congéneres de iPCB

Para identificar las fuentes potenciales de estos contaminantes se han evaluado los patrones (contribución de cada congénere al total TiPCB) de concentración. Tal y como se puede observar en la Figura 23, el patrón anual de iPCB está dominado por los congéneres

PCB-101 (35 ± 4 %; media $\pm$ SD) y el PCB-52 (30 ± 6 %), seguidos del PCB-138 $\approx$ PCB-153 (14 ± 5 %), del PCB-28 (5 ± 4 %) y del PCB-180 (2 ± 1 %).

Figura 23. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de iPCB (PUF+PST)

El patrón de congéneres medio para cada matriz analizada se muestra en la Figura 24. Este patrón arrojó diferencias importantes entre la fase gas y la materia particulada, permaneciendo en esta última similar para los distintos tamaños de partícula.

El fraccionamiento gas-partícula de los compuestos semivolátiles está controlado por su presión de vapor, que depende a su vez de la temperatura (Bidleman, 1988). Teniendo en cuenta que dichas presiones son menores al incrementarse el grado de halogenación para PCB (Harner y Bidleman, 1998; Ishaq et al., 2003; Biterna y Voutsas, 2005), PCDD/F (Wong et al., 2001) y PBDE (Hayakawa et al., 2002) y que aumentan con la temperatura, se espera que los congéneres de mayor grado de halogenación se encuentren en una mayor proporción en fase particulada. Esto se reflejó claramente en el presente estudio, como se muestra en la Figura 25.

PUF: PCB-101 (35 %) > PCB-52 (30 %) > PCB-153, -138 (14 %) > PCB-28 (5 %) > PCB-180 (2 %)

PST: PCB-138 (41 %) > PCB-180 (22 %) > PCB-52 (13 %) > PCB-101 (12 %) > PCB-153 (10 %) > PCB-28 (3 %)

PM₁₀: PCB-138 (38 %) > PCB-180 (22 %) > PCB-52 (17 %) > PCB-101 (12 %) > PCB-153 (9 %) > PCB-28 (2 %)

PM_{2.5}: PCB-138 (41 %) > PCB-180 (30 %) > PCB-52 (12 %) > PCB-101 (8 %) > PCB-153 (5 %) > PCB-28 (4 %)

PM₁: PCB-138 (33 %) > PCB-180 (19 %) > PCB-52 (21 %) > PCB-101 (17 %) > PCB-153 (6 %) > PCB-28 (5 %)

Figura 24. Contribución anual media (%) de los congéneres de iPCB en PUF, PST, PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

Figura 25. Fraccionamiento (%) de los congéneres de iPCB entre PUF y PST

Como cabía esperar considerando lo expuesto anteriormente, el patrón de congéneres en fase gas se asemeja en gran medida al obtenido para la concentración total, debido a que la gran mayoría de los niveles de iPCB ($99 \pm 1 \%$) se encontraron en esta fase. Este patrón está dominado por el PCB-101 y PCB-52, penta-CB y tetra-CB, respectivamente. Por su parte en el patrón de las PST dominan congéneres menos volátiles: PCB-138 y PCB-180, hexa- y hepta-CB. Aunque no se detectaron diferencias significativas entre los tamaños de partícula estudiados, en las partículas más pequeñas (PM_{10}) se observa un aumento en la contribución atribuida al PCB-101 y el PCB-52 (6 y 7% más que el promedio del resto de tamaños de partícula, respectivamente).

No se observaron variaciones estacionales del patrón de congéneres de iPCB en fase gas (Figura 26). Sin embargo la contribución del PCB-52 y -101 en todas las muestras de material particulado aumenta en los meses de verano y otoño. Estos dos congéneres presentaron correlación positiva de sus concentraciones en las PST con la velocidad del viento ($r > 0,540$, $p < 0,05$; Anexo IV. Tabla 9), siendo dicha velocidad mayor en verano ($4,4 \pm 0,6$ m/s; media $\pm$ SD; Anexo I. Tabla 1) y en el último muestreo activo de otoño (MA15, 5,4 m/s). Los congéneres mayoritarios en las muestras de materia particulada (PCB-138 y PCB-180) no mostraron este comportamiento, disminuyendo incluso los niveles de PCB-180 de forma muy significativa al aumentar la velocidad del viento ($r = -0,662$; $p < 0,01$; Anexo IV. Tabla 9). Esto demuestra que el transporte atmosférico de material particulado a corta, media y/o larga distancia puede tener una influencia importante en las concentraciones de PCB-101 y PCB-52 en la zona de estudio.

Figura 26. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de iPCB en PUF, PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁

Fuentes potenciales de iPCB

A través del análisis del patrón de congéneres observado en el aire ambiente de la zona de estudio se puede tratar de establecer y/o identificar las posibles fuentes potenciales de estos compuestos.

Los procesos de combustión asociados a las calefacciones residenciales y los vehículos de motor son reconocidas fuentes de PCB hacia el aire ambiente. Biterna y Voutsas analizaron el patrón de iPCB en las PST de las emisiones provenientes de estas fuentes y concluyeron que, en el caso de las calefacciones, el patrón está dominado casi en partes iguales por el PCB-180 y PCB-101 (Biterna y Voutsas, 2005). Considerando este resultado, si el aporte de los sistemas de calefacción al contenido de iPCB fuese destacable, este hecho reflejaría un mayor contenido de estos dos congéneres en el material particulado obtenido durante los muestreos de invierno y otoño, resultado que como se puede observar en la Figura 26, no ocurre. Además si trasladamos el resultado obtenido por Biterna y Voutsas a la concentración en fase gas y tenemos en consideración el distinto grado de cloración de los dos congéneres (penta- PCB-101 y hepta- PCB-180), se podría predecir una mayor contribución del primero en la fase gas, lo cual si bien se acerca al patrón obtenido en este estudio para el PUF (Figura 24), refleja un aumento en los meses de primavera y verano (Figura 27). Estos resultados, parecen indicar que el contenido de iPCB en la zona de estudio no se ve mayoritariamente influenciado por las emisiones provenientes de las calefacciones domésticas.

Figura 27. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración (pg/m^3) de los iPCB mayoritarios (PCB-101 y PCB-52) en el PUF

Otra fuente reconocida de PCB hacia el aire ambiente son las emisiones del tráfico rodado (Granier and Chevreuil, 1991; Yang and Baumann, 1996; Broz et al., 2000; Biterna y Voutsas, 2005;). Según Biterna y Voutsas, los patrones de PST de emisiones provenientes tanto de vehículos diésel como gasolina están dominados por el PCB-101 (45%) seguido del PCB-180 (25-40%) y del PCB-118 (15-20%). Este patrón podría influir tanto en los niveles de PCB-180 (19-30% del TiPCB) obtenidos en el material particulado, como en la presencia de PCB-101 en la fase gas.

Por último, las concentraciones de iPCB podrían relacionarse con la utilización de algunas formulaciones comerciales de PCB tales como: Kanechlor 500, Clophen A-50, Aroclor 1254, y Sovol entre otras, que presentan al PCB-101 y PCB 138 como compuestos mayoritarios (30 – 36 %; Kim et al., 2004; Takasuga et al., 2006). En este sentido existe un gran consenso en la comunidad científica a la hora de identificar al aire procedente de edificios (presencia de PCB en materiales de construcción, sellantes, revestimientos, transformadores y condensadores entre otros) como una de las principales fuentes de estos contaminantes en zonas urbanas (Halsall et al., 1995; Heinzow et al., 2007; Erickson y Kaley, 2011). Tal y como se ha descrito en la metodología, las muestras de aire incluidas en esta memoria se han obtenido en la ciudad de Madrid, donde se puede señalar fácilmente a los procesos de movilización de PCB desde los materiales que los contienen hacia el medio ambiente como una clara fuente de contaminación de estos contaminantes al aire. Conviene en este punto también destacar que la mayoría de los edificios del CIEMAT datan de principios de los años 50, de forma que no resulta descartable la utilización de materiales de construcción con contenido de PCB en el momento de su edificación. En la zona de estudio, las concentraciones de PCB-101 y PCB-52 en fase gas presentaron correlación significativa de signo positivo con la temperatura ($r = 0,677$ y $0,761$; $p < 0,05$ y $0,01$, respectivamente; Anexo IV. Tabla 8), lo que podría reflejar una mayor movilización durante la primavera y el verano (Anexo I. Tabla 1).

4.2.2.- Policlorobifenilos similares a dioxinas

Los policlorobifenilos similares a dioxinas presentaron una concentración total anual media ($110 \pm 74,1$ pg/m³, media $\pm$ SD; Tabla 11) significativamente más baja que la de los PCB indicadores (Kruskal-Wallis y prueba de medianas de Mood, $p < 0,01$). Estos niveles son similares a los detectados en zonas urbano-industriales (15 – 220 pg/m³ en Brescia en Italia,

mín - max; Colombo et al., 2013), y mayores que los obtenidos en localizaciones de fondo (1,25 pg/m³ en Ispra, Italia; Castro-Jiménez et al., 2008), o zonas urbanas de Cataluña (10,1 – 32,3 pg/m³, min – max; Martínez et al., 2010) y Taiwán (3,17 – 4,54 pg/Nm³, min – max; Wang et al., 2010a). Aunque también existen evidencias de concentraciones más elevadas, como las registradas en diversas ciudades de la India (227 – 1.217 pg/m³, Chakraborty et al., 2013).

No se obtuvo correlación con significación estadística entre los TnoPCB y los TmoPCB (Anexo III. Tabla 1), si bien estos últimos sí se relacionaron con el contenido de TiPCB ($r = 0,722$; $p = < 0,01$), reflejando una mayor semejanza estructural con estos que con los noPCB (de estructura plana). Sin duda el hecho de que los noPCB no presenten ninguna de las posiciones orto sustituidas, disminuyendo el impedimento estérico y aumentando la planaridad de la molécula, puede afectar a sus propiedades físico químicas. TmoPCB y TnoPCB mostraron mayores concentraciones en primavera y verano (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$ y $0,01$, respectivamente; ver Figura 19), sin embargo solo se obtuvo correlación estadísticamente significativa con la temperatura en el caso de los TnoPCB ($r = 0,903$; $p = < 0,01$; Anexo III. Tabla 1), con un coeficiente de determinación (R^2) ajustado del 80% en una regresión lineal, lo que implica que la temperatura fue capaz de explicar el 80 % de la variabilidad en las diferentes concentraciones de noPCB en la zona de estudio. Resulta también interesante observar la existencia de una buena correlación entre la velocidad del viento y el contenido de TmoPCB y TnoPCB ($r > 0,632$; $p < 0,05$; Anexo III. Tabla 1). El viento se relaciona con el transporte de estos compuestos desde otras zonas hacia el área de estudio, observándose en otras investigaciones que este parámetro tiene gran importancia en la dependencia de los PCB con la temperatura, disminuyendo o incluso desapareciendo esta dependencia a mayores velocidades del viento (Halsall et al., 1999). Currado y Harrad observaron en un estudio de PCB en aire ambiente en Birmingham que para velocidades del viento superiores a 4,4 m/s la dependencia de PCB con la temperatura desapareció completamente (Currado y Harrad, 2000). En los muestreos realizados en esta investigación la velocidad media del viento en verano fue de $4,4 \pm 0,6$ m/s, lo cual podría influir en la ausencia de correlación de los TmoPCB con la temperatura ambiente.

Los niveles de TnoPCB y TmoPCB se correlacionaron de forma significativa también con la radiación solar ($r > 0,637$; $p < 0,05$; Anexo III. Tabla 1), lo que es indicativo de posible desorción de material particulado y materiales contaminados con estos compuestos, gracias a la radiación solar. Se detectó además una menor concentración TmoPCB y TnoPCB en el aire

al aumentar la humedad relativa ($r < -0,717$ y $-0,867$; $p < 0,01$) y la presión atmosférica (solo para TnoPCB; $r = -0,592$; $p < 0,05$), lo que implica menores concentraciones de estos compuestos en invierno.

Fraccionamiento de dlPCB

Los dlPCB presentaron un fraccionamiento muy acusado entre fase gas y material particulado, con un 98 ± 1 % de su concentración total en las muestras de PUF (Figura 28). Los principales estadísticos descriptivos de su concentración en las distintas matrices analizadas se listan en las Tabla 14 (TmoPCB) y Tabla 15 (TnoPCB). Tanto TmoPCB como TnoPCB presentaron diferencias muy significativas entre sus concentraciones en fase gas y en PST (Kruskal-Wallis y prueba de la mediana de Mood, $p < 0,01$). Los TmoPCB se encontraron asociados a la fase gas en un porcentaje de 98 ± 2 %, mientras que en el caso de TnoPCB este porcentaje fue de un 96 ± 4 %.

Figura 28. Diagramas de cajas y bigotes de (a) TmoPCB y (b) TnoPCB en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1

Tabla 14. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo-máximo (pg/m^3) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales de TmoPCB en el PUF, PST, PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM_1

	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
PUF	$35,4 \pm 17,8$ (28,7)	$153 \pm 5,88$ (156)	$139 \pm 81,6$ (120)	$60,4 \pm 66,9$ (60,39)	$106 \pm 72,4$ (108)
	21,9 - 55,6 3/3	146 - 156 3/3	52,8 - 247 5/5	13,1 - 108 2/2	13,1 - 247 13/13
PST	$0,47 \pm 0,28$ (0,43)	$2,48 \pm 0,2$ (2,53)	$3,15 \pm 1,89$ (3,57)	$2,25 \pm 2,64$ (1,52)	$2,24 \pm 1,87$ (2,28)
	0,22 - 0,77 3/3	2,27 - 2,66 3/3	0,17 - 5,37 5/5	0,02 - 5,95 4/4	0,02 - 5,95 15/15
PM_{10}	$0,47 \pm 0,28$ (0,33)	2,64 - 2,83	$2,34 \pm 1,28$ (2,26)	$5,75 \pm 6,41$ (4,53)	$3,02 \pm 3,87$ (1,54)
	0,28 - 0,79 3/3		1,03 - 3,81 4/4	0,02 - 13,9 4/4	0,02 - 13,9 13/13
		2/2			
$\text{PM}_{2,5}$	$0,80 \pm 0,43$ (0,95)	2,64 - 2,83	$1,27 \pm 1,38$ (0,77)	$3,90 \pm 4,97$ (2,31)	$2,02 \pm 2,91$ (1,14)
	0,31 - 1,14 3/3		0,29 - 3,26 4/4	0,13 - 10,8 4/4	0,13 - 10,8 13/13
		2/2			
PM_1		$1,88 \pm 0,71$ (1,55)	$2,07 \pm 2,27$ (2,00)	11,5	$3,18 \pm 3,71$ (2,12)
		1,39 - 2,69 3/3	0,01 - 4,27 4/4		0,01 - 11,5 8/8
				1/1	

Tabla 15. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo-máximo (pg/m^3) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales de TnoPCB en el PUF, PST, PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM_1

Muestra	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
PUF	$0,30 \pm 0,20$ (0,20)	$0,81 \pm 0,06$ (0,78)	$2,46 \pm 0,62$ (2,39)	$0,52 \pm 0,03$ (0,52)	$1,28 \pm 1,06$ (0,78)
	0,17 - 0,52 3/3	0,77 - 0,87 3/3	1,81 - 3,34 5/5	0,50 - 0,54 2/2	0,17 - 3,34 13/13
PST	$0,02 \pm 0,02$ (0,01)	$0,03 \pm 0,001$ (0,03)	$0,03 \pm 0,02$ (0,03)	$0,06 \pm 0,02$ (0,05)	$0,03 \pm 0,02$ (0,03)
	0,01 - 0,03 3/3	0,03 - 0,03 3/3	0,003 - 0,05 5/5	0,04 - 0,09 4/4	0,003 - 0,09 15/15
PM_{10}	$0,01 \pm 0,01$ (0,004)	$0,02 \pm 0,01$ (0,02)	$0,02 \pm 0,002$ (0,02)	$0,08 \pm 0,03$ (0,09)	$0,04 \pm 0,04$ (0,02)
	0,004 - 0,03 3/3	0,02 - 0,03 2/2	0,01 - 0,02 4/4	0,04 - 0,10 4/4	0,004 - 0,10 13/13
$\text{PM}_{2,5}$	$0,02 \pm 0,01$ (0,03)	$0,03 \pm 0,003$ (0,03)	$0,01 \pm 0,01$ (0,01)	$0,07 \pm 0,04$ (0,05)	$0,03 \pm 0,03$ (0,03)
	0,01 - 0,03 3/3	0,02 - 0,03 2/2	0,003 - 0,02 4/4	0,03 - 0,13 4/4	0,003 - 0,13 13/13
PM_1		$0,03 \pm 0,001$ (0,03)	$0,02 \pm 0,01$ (0,02)	$0,09 \pm 0,07$ (0,09)	$0,04 \pm 0,04$ (0,03)
		0,025 - 0,028 3/3	0,003 - 0,03 4/4	0,04 - 0,14 2/2	0,003 - 0,14 9/9

Los TmoPCB en fase gas, al igual que los TiPCB, presentaron diferencias estacionales estadísticamente significativas (prueba de medianas de Mood, $p < 0,05$). En primavera y verano, épocas con mayor concentración de TmoPCB en aire ambiente, la concentración fue de $144 \pm 62,2 \text{ pg/m}^3$ (media $\pm$ SD), mientras que el promedio en otoño-invierno fue de $45,4 \pm 38,3 \text{ pg/m}^3$. Su contribución a la fase gas fue muy elevada a lo largo de todo el año (97 - 99 %). Los TnoPCB se encontraron también principalmente en fase gas durante todo el año (91 - 99%), mostrando una correlación fuerte de signo positivo con la temperatura ($r = 0,903$; $p < 0,01$; Anexo III. Tabla 7) y una diferencia significativa entre sus niveles en las distintas estaciones del año (Kruskal-Wallis y prueba de Mood, $p < 0,05$), con mayores niveles en épocas de mayor temperatura (Tabla 15). Además se observó una correlación negativa con la humedad relativa ($r = -0,867$; $p < 0,01$), disminuyendo sus concentraciones en fase gas en épocas de mayor humedad en el ambiente (principalmente en invierno).

Las concentraciones de dlPCB detectadas en la materia particulada total son comparables a las de la estación EMEP en Ispra (Italia) ($0,4$ y $7,8 \text{ pg/m}^3$, Castro-Jiménez et al., 2012). En otras localizaciones se han medido niveles inferiores ($0,1 - 0,7 \text{ pg/m}^3$ en Ethang de Thau, Francia, min - max; Castro-Jiménez et al., 2008, 2011), mientras que en la India se han detectado niveles de dlPCB muy elevados en materia particulada en varias ciudades como Bangalore, Chennai, Nueva Delhi, Agra, Goa, Mumbai y Kolkata ($15,7 - 244,4 \text{ pg/m}^3$, min - max; Chakraborty et al., 2013).

Al comparar las concentraciones entre los distintos tamaños de partícula, ninguno de los dos grupos de dlPCB estudiados (TmoPCB y TnoPCB) mostró diferencias significativas, siendo similares los niveles en la materia particulada en suspensión, independientemente del tamaño de partícula analizado (comparación de medianas con pruebas de Kruskal-Wallis y Mood, $p > 0,05$; ver Figura 28). Este resultado sugiere que los dlPCB, al igual que ocurría con los iPCB, se asocian principalmente a los tamaños de partícula más pequeños (PM_{10}), ya que al añadir partículas de otros tamaños mayores no se observan cambios estadísticamente significativos en sus concentraciones.

Patrones de congéneres de dlPCB

Al igual que con los iPCB, se evaluó el patrón de congéneres, así como su variación estacional. La contribución (%) de cada congénere al TdlPCB para cada estación y la media anual se muestran en la Figura 29. En todos los casos el principal congénere fue el PCB-118

(70 ± 7 %; media anual $\pm$ SD), seguido del PCB-105 (18 ± 7 %) y en menor medida del PCB-156 (4 ± 1 %) y PCB-167 (2 ± 1 %). La contribución individual del resto de congéneres (PCB-114, -77, -123, -157, -126, -189, -81) se situó por debajo del 2%. Este patrón correlaciona bien con el descrito en zonas urbanas y/o industriales en Francia (Castro-Jiménez et al., 2011), Alemania (Kerst et al., 2003b) e Italia (Colombo et al., 2013) e incluso China y Corea (Choi et al., 2008; Kim et al., 2011) y se puede asociar claramente a la mayor producción/utilización del PCB-118 a nivel mundial, ya que este congénere se incluye en grandes cantidades en diversas mezclas comerciales de PCB (Breivik et al., 2002).

Figura 29. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de dlPCB (PUF+PST)

La contribución anual media (%) de los distintos congéneres de dlPCB en las distintas matrices consideradas se presenta en la Figura 30. Los congéneres mayoritarios fueron los mismos en fase gas y en la materia particulada (PCB-118 > PCB-105 > PCB-156). Sin embargo la contribución del PCB-118 resultó muy superior en la fase gas (71 ± 7 %) que en la fase particulada total (37 ± 23 %), observándose en esta última una mayor proporción de los congéneres de mayor grado de cloración (PCB-156, PCB-157, PCB-167 y PCB-189) tal y como se ha descrito en otros estudios (Kim y Masunaga, 2005). Castro Jiménez y colaboradores han mostrado también un perfil similar en ambas fases con predominio del PCB-118 y del PCB-105 (Castro-Jiménez et al. 2011). Todos los noPCB tuvieron contribuciones minoritarias (< 1,5 %) tanto en PUF como en PST. De los 4 congéneres noPCB, el PCB-77 resultó el mayoritario, lo cual guarda relación con el hecho de que este sea el PCB coplanar que se encuentra en mayor cantidad en las mezclas comerciales de PCB, considerándose a los otros tres (PCB -81, -126 y -169) de producción no intencional (Frame et al., 1996).

PUF: PCB-118 (71 %) >> PCB-105 (18 %) > PCB-156 (4 %) > PCB-167, -114, -77 y -123 (≤ 2 %) > PCB-157, -126, -189, -81 y -169 (≤ 1 %)

PST: PCB-118 (37 %) > PCB-105 (32 %) > PCB-156 (11 %) > PCB-77, -167 y -157 (5 %) > PCB-189 y -126 (≤ 2 %) > PCB-114, -123, -81 y -169 (≤ 1 %)

PM₁₀: PCB-118 (42 %) > PCB-105 (27 %) > PCB-156 (13 %) > PCB-77, -167, -157 (≤ 5 %) > PCB-189, -126, -114 y -123 (≤ 2 %) > PCB-81 y -169 (≤ 1 %)

PM_{2.5}: PCB-118 (35 %) > PCB-105 (32 %) > PCB-156 (15 %) > PCB-167 (7 %) > PCB-77, -157, -114 (≤ 5 %) > PCB-189, -126, -123, -81 y -169 (≤ 1 %)

PM₁: PCB-118 (51 %) > PCB-105 (29 %) > PCB-156 (6 %) > PCB-123, -77, -157, -114, -167, -189 y -126 (≤ 3 %) > PCB-81 y -169 (≤ 1 %)

Figura 30. Contribución anual media (%) de los congéneres de dlPCB en PUF, PST, PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

Los dlPCB también se fraccionaron entre fase gas – materia particulada (PUF-PST), con mayor proporción en PST al incrementarse el grado de cloración (Figura 31).

Figura 31. Fraccionamiento (%) de los congéneres de dlPCB entre PUF y PST

No se detectaron diferencias significativas en los patrones de TnoPCB y TmoPCB para los diferentes tamaños de partícula (Figura 30). Las contribuciones anuales medias fueron muy similares en todos los tamaños de partícula estudiados, observándose como principal diferencia una mayor contribución del PCB-118 y PCB-123 en PM₁ (51 y 2 %) frente al resto de tamaños de partícula (PST, PM₁₀ y PM_{2,5}; 38 y 0,8 %). El PCB-118 mostró una fuerte correlación positiva ($r > 0,800$; $p < 0,01$) con la concentración de todos los congéneres de moPCB en PM₁ (Anexo IV.Tabla 12), lo que indica su procedencia de fuentes similares. El PCB-118 en PM se ha relacionado con emisiones de vehículos (Biterna y Voutsas, 2005), que suelen presentar un mayor número de partículas en tamaño submicrométrico (Kittelson, 1998; Burtscher, 2005), por lo que dado que en la zona el tráfico rodado es una de las principales fuentes de contaminantes atmosféricos podría estar influyendo en las concentraciones de PCB-118 y de otros congéneres en PM₁.

La evaluación de la influencia de la estacionalidad en el patrón de dlPCB arrojó interesantes diferencias entre los distintos tamaños de partícula (Figura 32). Se observó un aumento de la contribución del PCB-118 en fase gas en invierno, con una disminución de su contribución a PST, PM₁₀ y PM_{2,5} en esta misma época. El aumento en fase gas en el patrón (%) no se corresponde con un incremento de su concentración (pg/m³), sino con la disminución de los niveles en fase gas del segundo congénere mayoritario, el PCB-105 (2 ± 2 pg/m³ en invierno frente a 28 ± 16 pg/m³ el resto del año) con la consiguiente disminución de su contribución.

Figura 32. Contribución estacional media (%) de los congénitos mayoritarios de dlPCB en PUF, PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁

La menor velocidad del viento en invierno ($2,2 \pm 0,5$ m/s frente a $3,9 \pm 1,1$ m/s el resto del año) pudo influir en la concentración de estos contaminantes, ya que ambos presentaron correlación positiva con esta variable ($r = 0,636/0,641$; PCB-118/-105, respectivamente; $p <$

0,05; Anexo IV. Tabla 8). Los niveles de ambos congéneres en el material particulado total presentaron también correlación positiva con la velocidad del viento ($r = 0,641/0,633$; $p < 0,05$; Anexo IV. Tabla 9), apoyando la idea de que el transporte a corta/media o larga distancia tiene una influencia apreciable en la concentración de estos contaminantes. El hecho de que la concentración del congener -105 disminuyera de forma más apreciable que la del -118, dando lugar a una variación en su patrón en esta época, puede significar que éste segundo compuesto presenta otras fuentes apreciables en la zona de estudio, además de provenir de otras zonas mediante transporte atmosférico.

Fuentes potenciales de dlPCB

El análisis realizado de los patrones de congéneres de dlPCB permite identificar su posible procedencia. Los congéneres de dlPCB detectados en mayor cantidad (PCB-118, -105, -156 y -167) se encuentran presentes en diversas mezclas de Kanechlor (KC-500 y KC-1000) (Ikenaka et al., 2003; Takasuga et al., 2005). También son mayoritarios entre los dlPCB de algunas mezclas de Aroclor, principalmente la mezcla Ar-1254: PCB-118 (60 %), -105 (23 %), -156 (8 %) y -167 (4 %) (Frame et al., 1996; Takasuga et al., 2006). Las concentraciones de PCB-118, -105, -156 y -167 en fase gas presentaron correlaciones positivas ($r = 0,695/0,703/0,622/0,596$ y $p < 0,01/0,01/0,05/0,05$; Anexo IV. Tabla 8) con la radiación solar, relacionándose además los niveles de PCB-118, -105, y -167 de forma positiva con la velocidad del viento ($r = 0,636/0,641/0,570$ y $p < 0,05$). Estos resultados parecen señalar a i) los procesos de movilización al aire ambiente de estos compuestos a partir de materiales con contenido de varias de estas mezclas, y ii) transporte de contaminantes a media y larga distancia como fuentes potenciales de estos congéneres en el aire ambiente. Finalmente tampoco se pueden descartar a los procesos térmicos industriales como fuente potencial, no solo de PCB-118 sino también de PCB-77, -81, -126, -169, -167 y -189 (Kim et al., 2004; Shin et al., 2006; Alcock et al., 1998; Brown et al., 1995) al aire ambiente.

4.3.- Retardantes de llama halogenados

Los resultados de concentración total de retardantes de llama halogenados (PBDE, BTBPE, BB-153, HBBz, PBEB, DBDPE, TDP, mirex y decloranes) obtenidos con los captadores de alto volumen se listan en la Tabla 10. En todas las muestras analizadas se detectaron y cuantificaron ($>mLOQ$; Anexo II. Tabla 2) niveles de PBDE, sin embargo la frecuencia de cuantificación disminuyó para el resto de compuestos. En la Tabla 16 y Figura 33 se recogen los principales estadísticos descriptivos de los retardantes halogenados con frecuencia de cuantificación superior al 50% (PBDE, BB-153, PBEB, TDP y mirex). Para evaluar la influencia de la estacionalidad, al igual que en el caso de los PCB, las concentraciones se presentan para cada estación y de forma agrupada (media anual). (ND = no detectado, $< LOD$).

Tabla 16. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo – máximo (pg/m^3) y frecuencia de cuantificación) de los datos de concentración total de retardantes de llama con frecuencia de cuantificación superior al 50 % (CAV, PUF+PST)

Contaminante	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
TPBDE	$23,2 \pm 13,3$	$7,54 \pm 1,49$	$23,9 \pm 5,57$	$9,24 \pm 3,4$	$17,1 \pm 10,0$
	(25,6)	(7,16)	(22,7)	(10,8)	(13,9)
	$8,87 - 35,1$ 3/3	$6,28 - 9,18$ 3/3	$16,1 - 30,4$ 5/5	$5,35 - 11,6$ 3/3	$5,35 - 35,1$ 14/14
PBEB	$0,04 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,04$	$8,79 \pm 12,1$	$8,07 \pm 9,12$	$4,89 \pm 8,75$
	(0,05)	(0,05)	(4E-05)	(6,25)	(0,05)
	$0,02 - 0,06$ 3/3	$0,04 - 0,12$ 3/3	ND – 23,1 2/5	ND – 18,0 2/3	ND – 23,1 10/14
TDP	$1,27 \pm 0,59$	$3,46 \pm 2,75$	$1,91 \pm 1,74$	$1,61 \pm 0,09$	$2,04 \pm 1,68$
	(0,93)	(2,62)	(1,33)	(1,59)	(1,56)
	$0,93 - 1,95$ 3/3	$1,23 - 6,53$ 3/3	$0,65 - 2,57$ 5/5	$1,54 - 1,71$ 3/3	$0,14 - 6,53$ 14/14
Mirex	$0,04 \pm 0,05$		$1,70 \pm 0,97$	$2,17 \pm 0,18$	$1,15 \pm 1,05$
	(0,02)	0,78	(1,90)	(2,17)	(0,78)
	$0,01 - 0,1$ 3/3	1/3	ND – 2,57 3/5	N.D. – 2,30 2/3	ND – 2,57 9/14
BB-153	$0,04 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,10$	$0,07 \pm 0,08$	$0,06 \pm 0,08$
	(0,04)	(0,03)	(0,001)	(0,04)	(0,04)
	$0,02 - 0,05$ 3/3	$0,01 - 0,06$ 3/3	ND – 0,25 3/5	ND – 0,16 2/3	ND – 0,25 11/14

De entre todos los retardantes de llama analizados, los PBDE fueron los que se cuantificaron en mayor concentración, seguidos del DP, mirex, PBEB y BB-153. La discusión que se realiza a continuación se ha estructurado atendiendo a cada una de las familias analizadas (PBDE, retardantes bromados no PBDE y decloranes) y estudiando con carácter

transversal en todas ellas la estacionalidad, la influencia de los parámetros meteorológicos en las concentraciones obtenidas, el fraccionamiento y sus posibles fuentes en el aire ambiente. Tal y como se comentó en el caso de los PCB, el análisis de las posibles relaciones entre contaminantes se ha realizado en un apartado independiente en este mismo capítulo.

Figura 33. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración total (pg/m³; PUF+PST) de TPBDE, BB-153, PBEB, TDP y mirex por estación y media anual

4.3.1.- Polibromodifenil éteres

Como se puede observar en la Tabla 16, los PBDE (o TPBDE, expresados como suma de todos los congéneres analizados) fueron los retardantes de llama con mayores concentraciones a lo largo del año de estudio ($17,1 \pm 10,0 \text{ pg/m}^3$). Las concentraciones de PBDE en aire ambiente pueden variar en gran medida al considerar diferentes localizaciones, congéneres, métodos de muestreo (pasivo o activo) y estación del año, así como dependiendo de la fase atmosférica estudiada (gas, materia particulada o ambas), aunque se asume que se encuentran en el nivel de pg/m^3 (Besis y Samara, 2012; Law et al., 2006b). En este caso las concentraciones totales de Madrid no son muy elevadas en relación a otras partes del mundo, estando en un intervalo de concentración relativamente bajo para zonas urbanas. Son similares a las detectadas en el Reino Unido en las localizaciones semi-rurales de Chilton y Hazelrigg ($3,4 - 33 \text{ pg/m}^3$ y $2,8 - 37 \text{ pg/m}^3$, min – max, con promedios de 11 y 12 pg/m^3 respectivamente; Lee et al., 2002). También se encuentran en el nivel de las concentraciones medidas en algunas localizaciones de Japón y Alemania: entre $4,5 - 65 \text{ pg/m}^3$ en Kyoto (Japón; Hayakawa et al., 2004), y entre $0,27 - 83 \text{ pg/Nm}^3$ (con 13 pg/Nm^3 de media) en Langen (Alemania; Knoth et al., 2010). En otros lugares se han medido niveles más elevados, como en Ispra (Italia; Mariani et al., 2008) con 107 pg/m^3 , y en Etang de Thau (Francia; Castro-Jiménez et al., 2011) con niveles entre 158 y 230 pg/m^3 , o en ciudades cercanas a los Grandes Lagos (Estados Unidos) con $65 \pm 4 \text{ pg/m}^3$ y $100 \pm 35 \text{ pg/m}^3$, media $\pm$ SD, en Chicago y $87 \pm 8 \text{ pg/m}^3$ en Cleveland (Venier y Hites, 2008; Hoh y Hites, 2005b). Sin embargo los mayores niveles se suelen encontrar en ciudades chinas, algunas de las cuales como Guangzhou han mostrado cantidades de PBDE en aire ambiente de varios miles de pg/m^3 (Ma et al., 2012).

El estudio de la concentración de los TPBDE a lo largo del año mostró diferencias significativas en sus niveles. La concentración media de TPBDE presentó dos grupos homogéneos: por un lado los niveles de invierno y verano, y por otro los niveles de primavera y otoño (LSD de Fisher, con un nivel del 95 % de confianza). Como se observa en la Tabla 16 las concentraciones fueron mayores en invierno y verano, con un promedio de $23,7 \pm 8,26 \text{ pg/m}^3$, frente a $8,39 \pm 2,53 \text{ pg/m}^3$ en primavera-otoño (media $\pm$ SD). Se encontraron diferencias significativas entre los valores medios de concentración (ANOVA), así como entre las medianas (prueba de medianas de Mood), para un nivel de significación del 5 %. En otros estudios se ha observado que los niveles de PBDE suelen ser elevados en meses cálidos (Cetin y Odabasi, 2008; St-Amand et al., 2008). El contenido de TPBDE no mostró una

correlación con la temperatura, ni con ninguna otra variable meteorológica (Anexo III. Tabla 1), sin embargo se encontraron interesantes diferencias entre los distintos congéneres que se comentarán más adelante en este apartado.

Fraccionamiento de PBDE

En la Tabla 17 se muestran los principales estadísticos descriptivos para el TPBDE en las distintas matrices analizadas (ver Figura 34). Los niveles de TPBDE en la fase gas (PUF) fueron inferiores a los obtenidos en el material particulado (PST). Se encontraron además para los primeros diferencias estacionales estadísticamente significativas (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$), obteniéndose mayores concentraciones en verano ($6,14 \pm 3,01 \text{ pg/m}^3$, media $\pm$ SD) y otoño ($3,6 \pm 1,87 \text{ pg/m}^3$) al compararse estas con los niveles de invierno y primavera ($1,15 \pm 0,76 \text{ pg/m}^3$).

Tabla 17. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo-máximo (pg/m^3) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales de TPBDE en el PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1

	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
PUF	$0,84 \pm 0,36$ (0,86)	$1,46 \pm 1,01$ (1,00)	$6,14 \pm 3,01$ (5,95)	$3,60 \pm 1,87$ (3,00)	$3,46 \pm 2,96$ (2,51)
	0,47 - 1,19 3/3	0,77 - 2,62 3/3	2,39 - 9,85 5/5	2,11 - 5,70 3/3	0,47 - 9,85 14/14
PST	$22,4 \pm 13,2$ (25,2)	$6,08 \pm 0,7$ (6,39)	$17,8 \pm 6,63$ (20,0)	$7,78 \pm 4,66$ (6,84)	$13,7 \pm 9,30$ (8,01)
	8,01 - 33,9 3/3	5,28 - 6,57 3/3	6,23 - 22,1 5/5	3,24 - 14,2 4/4	3,24 - 33,9 15/15
PM_{10}	$10,8 \pm 3,56$ (11,6)	2,93 - 5,00	$14,8 \pm 5,04$ (16,8)	$3,27 \pm 2,11$ (3,73)	$9,11 \pm 6,07$ (7,13)
	6,93 - 13,9 3/3	2/2	7,33 - 18,23 4/4	0,97 - 5,11 3/3	0,97 - 18,2 12/12
$PM_{2,5}$	$7,68 \pm 3,48$ (9,16)	1,52 - 2,69	$7,13 \pm 4,89$ (6,76)	$2,36 \pm 3,02$ (1,26)	$5,02 \pm 4,16$ (3,70)
	3,70 - 10,2 3/3	2/2	1,61 - 13,4 4/4	0,25 - 6,7 4/4	0,25 - 13,4 13/13
PM_1		$2,11 \pm 1,99$ (1,98)	$3,61 \pm 2,8$ (3,95)	$2,20 \pm 3,25$ (0,36)	$2,74 \pm 2,53$ (2,45)
		0,18 - 4,16 3/3	0,04 - 6,52 4/4	0,29 - 5,95 3/3	0,04 - 6,52 10/10

Mayoritariamente los TPBDE se encontraron asociados a la materia particulada, con un $77 \pm 17 \%$ en los filtros de PST (Anexo III. Tabla 12), siendo las concentraciones en PST significativamente mayores que en los PUF (Kruskal-Wallis y prueba de medianas de Mood,

$p < 0,01$). Su concentración en la materia particulada total fue de $13,7 \pm 9,30 \text{ pg/m}^3$ (media $\pm$ SD), con valores entre 3,24 y $33,9 \text{ pg/m}^3$ dependiendo del muestreo. Estos niveles son similares a los observados en otros estudios. En Atenas, Mandalakis et al. (2009) midieron niveles de PBDE de $19 \pm 6 \text{ pg/m}^3$ (media $\pm$ SD) en el mes de diciembre, con concentraciones entre $15\text{-}23 \text{ pg/m}^3$ (min – max), semejantes a las de invierno del presente estudio ($22,4 \pm 13,2 \text{ pg/m}^3$; $8,01 - 33,9 \text{ pg/m}^3$). Por otra parte, en Ispra (norte de Italia) la concentración de PBDE en la materia particulada fue de $29,1 \text{ pg/m}^3$, similar a la obtenida en los muestreos MA1, MA3, MA7, MA9, MA10 y MA11 realizados en Madrid. Como cabría esperar, los niveles en Europa, incluyendo los obtenidos en este estudio, son similares a los descritos en zonas rurales de China ($25,0 \pm 10,1 \text{ pg/m}^3$) e inferiores a los reportados en zonas urbanas de este país ($36,4 \pm 11,3 \text{ pg/m}^3$ en Guangzhou; Chen et al., 2006).

En la Figura 34 se representan los diagramas de cajas y bigotes para el TPBDE, BDE-209, -99 y -47 en PUF y en cada matriz de material particulado. En esta figura se observa claramente cómo el mayor contenido de TPBDE en el material particulado se debe principalmente al BDE-209, con niveles de este estadísticamente mayores (Kruskal-Wallis, $p < 0,01$) en el material en suspensión comparado con el PUF. A medida que el grado de bromación de los congéneres disminuye el contenido se desplaza hacia el PUF, no obteniéndose diferencias entre PUF-PST para el BDE-99 y con mayores niveles en la fase gaseosa de BDE-47 comparados con las PST. Resulta también interesante observar cómo los niveles de BDE-47 son similares en todos los tamaños de partícula, siendo la concentración de este congénere en las partículas totales en suspensión atribuible prácticamente en su totalidad a las partículas más pequeñas (PM_{10}). En el extremo opuesto se situaría el BDE-209 para el que se obtienen concentraciones similares en PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$, pero éstas son estadísticamente inferiores (Kruskal-Wallis, $p < 0,01$) a las obtenidas para PM_{10} y PST, no obteniéndose diferencias entre estas últimas. Este resultado indica que el congénere decabromado tendería a asociarse mayoritariamente a partículas superiores a $\text{PM}_{2,5}$. El BDE-99 se sitúa en una posición intermedia, asociándose mayoritariamente a partículas superiores a PM_{10} .

Figura 34. Diagramas de caja y bigotes para (a) TPBDE, (b) BDE-209, (c) BDE-99 y (d) BDE-47 en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1

El BDE-47 reflejó una disminución de sus niveles en filtros de PM_1 con la radiación solar ($r = -0,726$; $p < 0,05$; Anexo V. Tabla 12), lo que no se observa en el resto de fracciones del material particulado. Este resultado podría indicar la existencia de fenómenos de desorción fase particulada (PM_1)-fase gas (PUF), sin embargo no se observa un aumento del contenido de BDE-47 con la radiación solar en el caso de PUF (ver Anexo V. Tabla 8) y por tanto podría estar indicando la existencia de procesos de fotodegradación del BDE-47 en el material particulado en épocas de mayor radiación solar.

El fraccionamiento entre fase gas y material particulado en suspensión de estos compuestos en aire se estudió mediante el coeficiente de partición gas-partícula (K_p ; $\mu g/m^3$), definido en la ecuación 3 (Ec 3), donde i es la fracción de tamaño de partícula (10, 2,5 o 1 μm), PM es la concentración de materia particulada ($\mu g/m^3$) y F y A son las concentraciones del analito (pg/m^3) en el material particulado y en fase gas, respectivamente (Lee et al., 2008; Zhang et al., 2016).

$$K_p = \left(\frac{F_i}{PM_i} \right) / A \quad (Ec\ 3)$$

Este coeficiente se puede describir mediante dos modelos teóricos, que permiten identificar el principal mecanismo de sorción en la materia particulada (adsorción o absorción). Estos modelos se basan en la relación lineal entre K_p y (i) la presión de vapor del líquido subenfriado (P_L , modelo de adsorción, Ec 4) (Yamasaki et al., 1982), y (ii) el coeficiente de partición octanol-aire (K_{OA} , modelo de absorción, Ec 5) (Harner y Bidleman,

1998) donde m_r y m_o corresponden a las pendientes (b_r y b_o) y las ordenadas en el origen son constantes de ajuste. A partir de los valores absolutos de los coeficientes de regresión (m_r y m_o) se puede identificar el mecanismo de sorción dominante en las partículas. P_L se calculó a partir de la ecuación 6 (Ec 6) (Zhang et al., 2016), donde T y RI son la temperatura absoluta (K) y el índice de retención cromatográfica de gases del compuesto. El logaritmo de K_{OA} se calculó siguiendo el procedimiento descrito por Harner et al. ($\log K_{OA} = a' + b' (RI)$; donde a' y b' son parámetros dependientes de la temperatura; Harner, 2017).

$$\log K_p = m_r \log P_L + b_r \quad (Ec\ 4)$$

$$\log K_p = m_o \log K_{OA} + b_o \quad (Ec\ 5)$$

$$\log P_L = \frac{-1,34(RI)}{T} + 1,67 \times 10^{-3} (RI) - \frac{1320}{T} + 8,807 \quad (Ec\ 6)$$

En el presente estudio, ambos modelos se aplicaron a las concentraciones de PBDE en la materia particulada (Figura 35). Se calculó el logaritmo del coeficiente K_p para todos los muestreos y luego se representó frente a $\log K_{OA}$ o $\log P_L$. Las regresiones entre $\log K_p$ y $\log P_L$ mostraron correlaciones lineales muy significativas ($r^2 > 0,50$, $p < 0,0001$; Figura 35a), con valores de m_r cercanos a -1 (-0,86/-0,89/-0,71 y -0,78 para PST, PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, respectivamente). De acuerdo con Goss y Schwarzenbach (1998), las pendientes significativamente más pronunciadas que -1 son indicativas de adsorción, mientras que las pendientes menores a -0,6 apuntan a la absorción. Los valores intermedios entre -0,6 y -1, como en el presente estudio, reflejan un mecanismo de sorción mixto. Sin embargo, las pendientes obtenidas con las regresiones $\log K_p$ vs $\log K_{OA}$ ($m_o = 0,63/ 0,63/ 0,50/$ y $0,57$ para TSP, PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁; $r^2 > 0,62$, $p < 0,001$; Figura 35b) se alejan más del equilibrio que las pendientes del modelo anterior, indicando que la adsorción podría jugar un papel más importante en el fraccionamiento gas/partícula de los PBDE en la zona de estudio.

Figura 35. Gráficos de regresión lineal del logaritmo de (a) la presión de vapor del líquido subenfriado P_L y del (b) coeficiente de partición octanol-aire (K_{OA}), versus el logaritmo del coeficiente de partición gas-partícula (K_p) de PBDE en PST, PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

Patrones de congéneres de PBDE

Se analizaron 33 congéneres de PBDE, sin embargo solo 15 ellos representaron más del 99 % de la concentración total de PBDE (Figura 36). El estudio del patrón de PBDE arroja un resultado claro, siendo el BDE-209 el congénere mayoritario (59 %; media anual), seguido del BDE-47 (15 %) y del BDE-99 (6 %). Se obtuvieron contribuciones relativamente altas para el BDE-207 y BDE-206 ($\approx 4\%$), correlacionándose estas positivamente con el BDE-209 ($r > 0,740$; $p < 0,01$; Anexo V. Tabla 2). Como se ha comentado en detalle en el Capítulo 1, los PBDE se han comercializado bajo tres tipos de mezclas comerciales (c-pentaBDE, c-octaBDE, y c-decaBDE). Sin embargo la producción, importación y uso de las mezclas c-penta y c-octaBDE está prohibida en Europa desde el 1 de enero de 2004 (Directiva 2003/11/CE). El patrón de congéneres encontrado en las muestras de aire refleja la utilización de preparados comerciales de tipo c-decaBDE (94 % BDE-209, 4 % BDE-207 y 2 % de BDE-206; contribuciones medias para las mezclas Saytex 102E y Bromkal 82-0DE; La Guardia et al, 2006). El BDE-209 presenta un valor de K_{OA} ($\log K_{OA} = 14,98$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; Cetin y Odabasi, 2008) muy superior al BDE-47 (10,54) o BDE-99 (11,32), por tanto no es de extrañar que su contribución media anual al total de PBDE (59 %) en el aire sea menor que la descrita en las mezclas comerciales. Los modelos de Mackay (Mackay y Wania, 1995), Junge-Pankow (Junge, 1977; Pankow 1994a,b; Pankow, 1997) y Finizio et al (1997), así como el trabajo de otros investigadores como Harner y Shoeib (Harner y Shoeib, 2002; Shoeib et al., 2004), predicen claramente que el 99 % del contenido de BDE-209 estará asociado al material particulado, y cuando este se vea sometido a fenómenos de deposición dará como resultado una disminución clara en cuanto al contenido del congénere decabromado al TPBDE en concentración total.

Figura 36. Contribución (%) anual y estacional media de los congéneres de PBDE (PUF+PST)

Si bien no se encontraron diferencias significativas en el patrón de PBDE para las distintas estaciones del año, siendo el BDE-209 siempre el congénere mayoritario, resulta interesante observar cómo sus niveles de concentración a lo largo del año mostraron diferencias significativas en su concentración media y en su mediana (ANOVA y Kruskal-Wallis, $p < 0,05$). Al estudiar sus concentraciones medias mediante el procedimiento LSD de Fisher se observaron dos grupos significativamente diferentes: por un lado invierno-verano, y por otro primavera-otoño. Si la concentración de BDE-209 dependiera de la temperatura ($p > 0,05$; Anexo V. Tabla 2), esta aumentaría en primavera y verano, sin embargo, la presencia de un sesgo no estacional, concentraciones en invierno y verano (14 ± 9 y 16 ± 6 pg/m^3 , respectivamente) superiores a las de primavera y otoño ($4,1 \pm 0,2$ y $4,5 \pm 2,1$ pg/m^3), refleja una clara evidencia de fuentes locales y un bajo peso de fenómenos meteorológicos y de transporte a media y larga distancia en relación al contenido de BDE-209 en el aire ambiente.

La presencia de los congéneres BDE-47 y -99, podría estar sujeta a procesos de degradación por estrés térmico (WHO, 1994a), fotolíticos (Kajiwara et al., 2008; Shih y Wang, 2009) y/o anaeróbicos (Gerecke et al., 2005; Shin et al., 2010) que puede sufrir el BDE-209. Sin embargo la ausencia de significación estadística entre estos tres congéneres ($p < 0,05$; Anexo V. Tabla 2), y la aparición de esta cuando solo se consideran los de menor grado de bromación (BDE-47 y BDE-99; $r = 0,852$; $p < 0,01$; Anexo V. Tabla 2) parece indicar la existencia de una fuente distinta, posiblemente asociada a la utilización histórica de mezclas de tipo c-pentaBDE (Bromkal 70-5DE y DE-71; La Guardia et al., 2006), como responsable de la presencia de BDE-47 y BDE-99 en las muestras de aire ambiente. También, se obtuvo una correlación positiva del BDE-47 ($r = 0,668$; $p < 0,01$; Anexo V. Tabla 2) y BDE-99 ($r = 0,551$; $p < 0,05$; Anexo V. Tabla 2) con la temperatura. Este resultado evidencia cómo el grado de bromación resulta una característica clave en los procesos de adsorción-desorción de los PBDE y cómo estos se deben tener en cuenta en el caso de congéneres de bajo grado de bromación (tetra- y penta-BDE).

La influencia de la temperatura sobre el fraccionamiento de los congéneres de PBDE en aire ambiente se estudió a través del ajuste a la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ec 2). Se calcularon las regresiones $\ln P_a$ vs $1/T$ para los retardantes de llama con correlación significativa con la temperatura en fase gas (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100 y Pentabromoetil benceno o PBEB, ver Anexo V, Tabla 8). El resultado se muestra en la Figura 37. Las pendientes pronunciadas (m) obtenidas para el BDE-47, -99, -100 y -28 ($R^2 > 0,64$; $p < 0,01$), junto con una elevada dependencia de la temperatura, indican la existencia de una

fuentes locales de estos contaminantes en el área de muestreo, y una influencia débil del transporte a larga distancia (Yang et al., 2013).

Figura 37. Gráficos de regresión lineal del logaritmo natural de la presión parcial (P_a) de las concentraciones en fase gas de BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-28 y PBEB frente a la inversa de la temperatura absoluta (ecuación de Clausius-Clapeyron)

El patrón de PBDE, concentración total, descrito en muestras de aire, es similar al obtenido en otros estudios realizados en Europa (Cetin y Odabasi, 2008; Knoth et al., 2010; Basis y Samara, 2012) y en Asia (Hayakawa et al., 2004; Chen et al., 2006; Möller et al., 2011; Yang et al., 2012). Como era de esperar, las contribuciones de los congéneres BDE-47 y BDE-99 son inferiores a las descritas en muestras de Canadá y EEUU (Strandberg et al.,

2001; Hoh y Hites, 2005b; Venier y Hites, 2008), donde las mezclas c-pentaBDE han sido históricamente más utilizadas (Hites, 2004).

El patrón de PBDE cambió de forma significativa entre el PUF y PST. Los congéneres más pesados (BDE-209, BDE-207, BDE-206) presentaron mayor contribución en los filtros de PST, mientras que los de menor grado de bromación contribuyeron en mayor medida al TPBDE en el PUF, ver Figura 38. La matriz de correlación del contenido de PBDE en PST (Anexo V. Tabla 9) mostró dos grupos claramente diferenciados: el formado por BDE-209, -207 y -206 ($r > 0,743$; $p < 0,01$) y otro compuesto por BDE-99 y -47 ($r > 0,871$; $p < 0,01$). No se obtuvo correlación entre ambos grupos, resultado que resalta otra vez la existencia de fuentes distintas. Además, mientras que los niveles de deca y nona-BDE no se vieron influenciados por la temperatura, las concentraciones de BDE-99 ($r > -0,624$; $p < 0,05$) y especialmente de BDE-47 ($r > -0,754$; $p < 0,01$) sí que lo hicieron. Este resultado se mantiene para PM_{10} , $PM_{2,5}$ y desaparece, seguramente por el tamaño muestral, en el caso de PM_1 . En este punto se puede concluir que una disminución del contenido de BDE-47 y -99 en PST al aumentar la temperatura, junto con el efecto inverso descrito anteriormente para el PUF, demuestra la existencia de fenómenos de desorción partícula – fase gas para estos congéneres.

Tal y como se puede observar en la Figura 38, el perfil de PBDE en el PUF se encuentra dominado por los congéneres BDE-47 (58 %) y BDE-99 (16 %) seguidos del BDE-100 (6 %), BDE-28 (5 %), BDE-209 (5 %) y BDE-154 (4 %), presentando el resto de congéneres una contribución al TPBDE inferior al 3%, incluyéndose su sumatorio con la leyenda de “ $\sum$ Resto”. Los niveles de BDE-47, -99, -100 y -28 (85 % TPBDE) en el PUF además de presentar una buena correlación entre ellos ($r > 0,89$; $p < 0,01$; Anexo V. Tabla 8), se relacionaron positivamente con la temperatura ($r > 0,686$; $p < 0,01$), aunque este resultado no se aprecia claramente en el perfil estacional (Figura 39), por la aparición de niveles de BDE-209 en muestreos de verano (2/5) y otoño (1/3). En el perfil estacional se observa además que, a medida que disminuye el tamaño de partícula, disminuye la contribución del congénere decabromado (76, 65, 49 y 42 % para PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1) y aumenta la del BDE-47 (2, 4, 9 y 20 %) y BDE-99 (2, 4, 5 y 19 %). Sin embargo, este resultado no se puede asociar con un aumento del contenido de BDE-47 al disminuir el tamaño de partícula, sino más bien con una disminución de la concentración de BDE-209. En este caso los perfiles podrían llevar a engaño si no se analizan las concentraciones obtenidas para cada tamaño de partícula.

PUF: BDE-47 (58 %) > BDE-99 (16 %) > BDE-100 (6 %) > BDE-28, -209 (5 %) > BDE-154 (4 %) > BDE-17-66 (2 %) > BDE-66 (1,6 %) > Resto (<1 %).

PST: BDE-209 (76 %) > BDE-207 (5 %) > BDE-206 (4 %) > BDE-208-, 99, -47, -203 (2%) > Resto (<1%)

PM₁₀: BDE-209 (65 %) > BDE-207, -154 (6 %) > BDE-20, -47, -99 (4 %) > BDE-208, -203, -183 (2 %) > Resto (<1%)

PM_{2,5}: BDE-209 (49 %) > BDE-47 (9 %) > BDE-207 (6 %) > BDE-99, -206 (5 %) > > BDE-183 (4 %) > BDE-203, -126, -208, -153, -196 (3 %) > Resto (<1%)

PM₁: BDE-209 (42 %) > BDE-47 (20 %) > BDE-99 (19 %) > BDE-207 (4 %) > BDE-154, -100, 206, 183, -126, 208 (2 %) > Resto (<1%)

Figura 38. Contribución anual media (%) de los congéneres de PBDE en las distintas matrices (PUF, PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁)

Si consideramos la concentración TPBDE del PUF y PST, más del 95% de los congéneres octa, nona y decabromados se encuentra asociado al material particulado y esta proporción se invierte, aunque no de forma tan acusada, para los congéneres de menor grado de bromación BDE-99 (59/41 % en PUF y PST, respectivamente), el BDE-47 (82/18 %) y el BDE-28 (96/4 %). Este resultado corrobora los obtenidos en aire ambiente de la zona de los Grandes Lagos (Hoh y Hites, 2005), China (Yang et al., 2012) e Italia (Mariani et al., 2008), así como los obtenidos en varios estudios de PBDE en matrices abióticas (entre las que se incluye el aire) en diferentes localizaciones del mundo (Hale et al., 2006). Como ya se ha mencionado en el apartado 4.2.1, el fraccionamiento gas-partícula de los compuestos semivolátiles está controlado por su presión de vapor, que disminuye al incrementarse el

grado de halogenación (Bidleman, 1988; Hayakawa et al., 2002), por lo que se espera que los congéneres de mayor grado de bromación presenten mayor proporción en fase particulada como ocurrió en este estudio (Figura 40).

Figura 39. Evolución estacional del patrón de PBDE en las distintas matrices (PUF, PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁)

Figura 40. Fraccionamiento (%) de los congéneres de PBDE entre PUF y PST

La fracción de PBDE asociada al material particulado (φ) se calculó a partir de la ecuación 7 (Ec 7) y de la concentración de materia particulada ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para cada fracción de tamaño de partícula (PM_i):

$$\varphi = \frac{K_p \text{PM}_i}{1 + K_p \text{PM}_i} \quad (\text{Ec } 7)$$

Posteriormente se representó el logaritmo del coeficiente octanol-aire ($\log K_{\text{OA}}$) frente a la fracción asociada a las partículas (Figura 41), confirmando que los congéneres de PBDE más pesados, y con mayor $\log K_{\text{OA}}$, presentan una mayor proporción vinculada a las partículas.

Figura 41. Fracción de PBDE ligada al material particulado en suspensión (ϕ , %) versus $\log K_{OA}$, a 18 °C (temperatura media anual), para las muestras de TSP, PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1

Fuentes potenciales de PBDE

Los datos considerados hasta ahora parecen reflejar la utilización de mezclas c-decaBDE y c-pentaBDE en materiales de consumo (aparatos eléctricos y electrónicos, mobiliario o materiales de construcción entre otros) y su posterior movilización hacia el medio como una fuente potencial de la presencia de estos contaminantes en el aire ambiente. Aunque también se podría considerar la existencia de otras fuentes relacionadas con procesos de combustión. Las emisiones procedentes de incineradoras de residuos sólidos, industria metalúrgica de recuperación e incluso vehículos a motor se han descrito como fuentes de PBDE en aire (Wang et al., 2010c, 2011b) si bien el diseño metodológico de esta investigación no permite evaluar la influencia de estos procesos en el contenido total de PBDE.

4.3.2.- Retardantes de llama bromados no PBDE

Pentabromoetil benceno

Del resto de retardantes de llama bromados no PBDE, el PBEB fue el que presentó una mayor concentración media $4,89 \pm 8,75 \text{ pg/m}^3$ (media $\pm$ SD; concentración total). Sin embargo los datos obtenidos para este compuesto presentaron una gran dispersión, obteniéndose una mediana ($0,05 \text{ pg/m}^3$) dos órdenes de magnitud inferior a la media. Los datos de concentración total para cada uno de los muestreos, junto a los estadísticos descriptivos totales, se recogen en la Tabla 10. Esta gran dispersión también se observa en los pocos trabajos que hasta la fecha han reportado niveles de PBEB en aire ambiente: concentraciones de $8,9$ y 90 pg/m^3 en UK (Lee et al., 2002), 550 pg/m^3 en la zona de los Grandes Lagos (Hoh et al., 2005) y $0,01 \text{ pg/m}^3$ en Canadá (Gouteux et al., 2008). Una alta variabilidad en la concentración de un compuesto medido con bastante frecuencia ($n=14$) en un periodo de tiempo relativamente corto (1 año) podría indicar la existencia de fuentes puntuales con influencia rápida en los niveles del aire ambiente.

Los niveles de concentración para cada una de las matrices analizadas se incluyen en Anexo V. Tabla 13. Tal y como se puede observar el PBEB presentó diferencias muy significativas entre las distintas estaciones del año. En la fase gas sus niveles fueron mayores en verano ($7,68 \pm 10,5 \text{ pg/m}^3$, media $\pm$ SD) y otoño ($6,44 \pm 10,0 \text{ pg/m}^3$), con concentraciones mucho menores en invierno ($0,04 \pm 0,02 \text{ pg/m}^3$) y primavera ($0,07 \pm 0,04 \text{ pg/m}^3$). Esto se refleja en la gran dispersión de los datos y se debe a que, tal y como se ha comentado anteriormente, en verano este compuesto se detectó en algunos muestreos en concentraciones muy elevadas respecto al resto del año (MA10 = $19,2 \text{ pg/m}^3$ y MA11 = $19,1 \text{ pg/m}^3$), así como en el primer muestreo de otoño (MA12 = $18,0 \text{ pg/m}^3$). El PBEB en fase gas presentó correlación muy significativa con la temperatura ($r = 0,766$; $p < 0,01$; Anexo V. Tabla 8), que incluso se mantiene en los niveles de concentración total ($r = 0,776$; $p < 0,01$; Anexo V. Tabla 2), presentando por ello los mayores valores en las muestras de PUF en verano. A principios de otoño los niveles de este contaminante se mantuvieron más altos que en invierno y primavera, pero menores que en verano, reflejando el descenso de la temperatura ambiente y las temperaturas más elevadas del otoño en relación a los valores normales (periodo de referencia 1971-2000, MAGRAMA, 2014).

La frecuencia de cuantificación disminuyó considerablemente en el material particulado (5, 3, 7 y 3 muestras con concentración superior al LOD / n total =14 muestras cuantificadas, para PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1 , respectivamente) comparado con el PUF (10/14), lo que imposibilita en gran medida la adquisición de significación estadística en los estudios de correlación. Sin embargo en la materia particulada el PBEB reflejó igualmente una gran dispersión en los datos, debido a grandes diferencias de concentración entre los muestreos de finales de verano y otoño comparados con el resto. En PST, $PM_{2,5}$ y PM_1 las concentraciones en otoño fueron $9,95 \pm 16,8 \text{ pg/m}^3$, $12,6 \pm 13,9 \text{ pg/m}^3$ y $5,17 \pm 8,95 \text{ pg/m}^3$ (media $\pm$ SD), respectivamente, frente a un promedio el resto del año de $0,70 \pm 1,44 \text{ pg/m}^3$, $0,68 \pm 1,60 \text{ pg/m}^3$ y $0,33 \pm 0,86 \text{ pg/m}^3$. En este caso los muestreos con valores especialmente elevados fueron el MA13 ($18,2 \text{ pg/m}^3$ en $PM_{2,5}$) y el MA14 ($34,9 \text{ pg/m}^3$ en PST, $29,7 \text{ pg/m}^3$ en $PM_{2,5}$ y $15,5 \text{ pg/m}^3$ en PM_1). Los mayores niveles de estos muestreos se corresponden con algún tipo de emisión, siendo probablemente las menores concentraciones del resto del año niveles de fondo.

De manera complementaria se obtuvo una relación positiva entre la concentración total de PBEB y los niveles de mirex ($r = 0,880$; $p < 0.01$ Anexo V. Tabla 2) manteniéndose, aunque con menor significación estadística, en el caso del PUF ($r = 0,787$; $p < 0.05$ Anexo V. Tabla 8). Hasta donde la autora conoce este resultado no se ha descrito anteriormente en el aire y podría reflejar un origen común para ambos compuestos.

Hexabromobenceno

El hexabromobenceno arrojó concentraciones totales ligeramente inferiores (ND- $11,6 \text{ pg/m}^3$; Tabla 10) a las obtenidas para el PBEB. De hecho, considerando el parecido estructural químico de ambos compuestos, no es de extrañar que se repita en este punto lo anteriormente descrito para este último. Igual que ocurría entonces, la baja frecuencia de cuantificación obliga a analizar con cautela el establecimiento de correlaciones con otros contaminantes y variables meteorológicas. Sin embargo, se puede observar, tal y como ocurrió en el caso del PBEB, cómo los dos últimos muestreos de verano y los dos primeros de otoño (desde mediados de julio hasta finales de octubre, periodo de mayor temperatura) ofrecen las mayores concentraciones de HBBz, aunque no se obtuvo una correlación que apoyara este resultado con ningún grupo de datos obtenidos (PUF+PST, PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ ni PM_1). De manera complementaria, y aun no observándose diferencias significativas

entre el contenido de HBBz en el PUF ($0,95 \pm 1,97$) y en PST ($1,83 \pm 2,84$), el patrón estacional se reprodujo entre ambas matrices. No se detectó HBBz en los PUF obtenidos en invierno, presentando los del resto del año concentraciones de $0,02 \pm 0,02$ pg/m³ en primavera, $1,43 \pm 2,18$ pg/m³ en verano y $2,02 \pm 1,90$ pg/m³ en otoño. En la materia particulada total tampoco se detectó en invierno, con niveles en PST de $0,004 \pm 0,01$ pg/m³ en primavera, $1,95 \pm 2,96$ pg/m³ en verano y $4,42 \pm 3,23$ pg/m³ en otoño.

Al igual que ocurre con el caso de otros contaminantes orgánicos emergentes, no existen muchos estudios que reporten niveles de HBBz en aire ambiente. En todo caso las concentraciones de HBBz obtenidas en este estudio ($2,42 \pm 4,15$, ND- $11,6$ pg/m³; media $\pm$ SD, min- max) son del mismo orden que las descritas en el entorno de los Grandes Lagos $4,6 \pm 1,0$ pg/m³ (media $\pm$ SD, Venier et al., 2012), incluso de zonas rurales de China ($1,7$ pg/m³, media, Qiu et al., 2010; $4,49$ pg/m³, media; Tian et al., 2011) y superiores a las obtenidas en aire ambiente rural/sub-urbano en Canadá ($0,02 - 0,09$ pg/m³, min-max; Gouteux et al., 2008) y urbano en Alemania ($0,32, 0,04 - 2$ pg/Nm³, media, min-max; Knoth et al., 2010).

2,2', 4,4', 5,5'-Hexabromobifenilo

Los niveles medios totales del contenido de BB-153 ($0,06 \pm 0,08$, pg/m³, media $\pm$ SD; Tabla 10) son inferiores a los descritos para el resto de retardantes de llama bromados distintos a los PBDE. No se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones obtenidas en el PUF y el PST, sin embargo la frecuencia de cuantificación aumentó considerablemente al pasar del primero (PUF; 6/14) al segundo (PST; 10/14). Resulta interesante observar cómo el fraccionamiento PUF-PST se ve influenciado por factores meteorológicos. En la Figura 42 se aprecia cómo al aumentar la temperatura y disminuir la humedad relativa aumenta el contenido de BB-153 en el PUF y disminuye en las PST. Este resultado indica la existencia de procesos de desorción partícula-PUF. El cambio de tendencia que se aprecia en los muestreos de otoño con mayor presencia de BB-153 en la fase gaseosa podría atribuirse a la existencia de fenómenos puntuales de aumento de contaminación, que han sido previamente descritos para otros contaminantes en esta memoria. Cetin y Odabasi explicaron que cuando determinados congéneres con coeficientes octanol-aire elevados son emitidos al aire en forma gaseosa pueden permanecer en esta fase durante varios meses, antes de alcanzar el equilibrio con las partículas atmosféricas (Cetin y Odabasi, 2008). Esto se refleja en la elevada proporción de PBDE y de BB-153 que continúan en fase

gas tras el verano, que se vio favorecida además por el hecho de que el otoño de 2013 fue en general más cálido de lo normal y con bajas concentraciones de PM en relación al resto del año (MAGRAMA, 2014).

Figura 42. Evolución estacional del fraccionamiento PUF-PST del BB-153. Se incluyen también la temperatura y humedad relativa media para cada periodo

No se han publicado muchos datos acerca de los niveles de este compuesto en aire ambiente, aunque los niveles detectados en este estudio en Madrid son inferiores a los obtenidos en China en las proximidades de un incinerador de residuos urbanos (0,34 pg/m³; Wang et al., 2010a), en sitios cercanos a zonas de reciclaje de residuos electrónicos (49,7 pg/m³; Tian et al., 2011), e incluso en áreas rurales (0,92 pg/m³; Tian et al., 2011), pero similares a los obtenidos en zonas remotas de Noruega (0,04 pg/m³; Manø et al., 2008a,b), lo que podría indicar no solo una menor utilización de este retardante en Europa, sino también que las concentraciones obtenidas en el presente estudio podrían reflejar niveles de fondo.

1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxietano)

Únicamente los dos primeros muestreos de otoño (MA12 y MA13) ofrecieron valores superiores a los límites de cuantificación para el BTBPE con valores totales de 1,19 y 2,56 pg/m³, respectivamente. La frecuencia de detección en este caso es mínima y no permite profundizar en el fraccionamiento más allá de señalar que se cuantificó tanto en el PUF (2,56 pg/m³ MA13) como en el material particulado 1,19, 0,35 y 0,24 pg/m³ en PST, PM₁₀ y PM_{2,5} en MA12 y 0,13 pg/m³ en PM₁ en MA13.

Una vez más existen muy pocos estudios que reporten niveles de BTBPE en aire ambiente, si bien las concentraciones obtenidas en el presente estudio son similares a las descritas en Suecia (3 pg/m³; Sjödin et al., 2001), zonas urbanas de los EEUU (1,2 ± 0,3 pg/m³, media ± SD, Venier y Hites, 2008; 2,8 pg/m³, Hoh et al., 2005) e incluso zonas rurales de China (2,97 pg/m³; Tian et al., 2011).

Decabromodifenil etano

Tal y como se describió en el Capítulo 1, el decabromodifenil etano se propuso en el año 2007 como sustituto de las mezclas c-decaBDE en Europa (ECB, 2007). Sin embargo, solo se obtuvieron concentraciones de DBDPE superiores a los límites de cuantificación en dos muestreos, en este caso realizados en invierno (MA1 y MA2), encontrándose concentraciones en aire ambiente (0,01 pg/m³ PUF; 0,002 y 0,01 pg/m³ PST; 0,01 pg/m³ PM₁₀; 0,01 pg/m³ PM_{2,5}; Anexo V. Tabla 13) varios órdenes de magnitud inferiores a las cuantificadas para el BDE-209 en este estudio (2,25-22,2 pg/m³, min-max; Anexo V. Tabla 1). Considerando que ambas formulaciones son de tipo aditivo, es decir que no se unen covalentemente con el material que los contiene, y que ambos químicos poseen una gran semejanza estructural que a priori les atribuye propiedades físico-químicas parecidas, el resultado obtenido en este estudio podría indicar: a) un bajo grado de sustitución de mezclas c-decaBDE por DBDPE en España y/o b) diferencias importantes en términos de lixiviación desde los materiales que los contienen y de movilización hacia el aire ambiente en ambos compuestos. Las medidas adoptadas recientemente (febrero de 2017; Reglamento UE 2017/227) en Europa, según las cuales no se fabricará ni se comercializará la mezcla c-decaBDE como tal después de marzo de 2019², sin duda influirán en este resultado.

Los niveles de DBDPE obtenidos en aire ambiente son mucho menores que los descritos tanto en zonas urbanas 22 ± 13 pg/m³ (media ± SD) en Cleveland (Venier y Hites,

² Desde el 2 de marzo de 2019: 1) No se fabricará ni comercializará como sustancia como tal; 2) No se utilizará para producir o comercializar: a) otra sustancia, como componente; b) una mezcla; c) un artículo, o cualquier pieza de este, en una concentración igual o superior al 0.1% en peso; 3) Las disposiciones de los apartados 1 y 2 no se aplicarán a ninguna sustancia, componente de otra sustancia o mezcla destinada a utilizarse para: a) producción de aeronaves antes del 2 de marzo de 2027, y b) producción de piezas de recambio de: aeronave fabricada antes del 2 de marzo de 2027 y ii) vehículos de motor que entran en el ámbito de aplicación de la Directiva 2007/46/CE, vehículos agrícolas o forestales o máquinas contempladas en la Directiva 2006/42/CE, fabricados antes del 2 de marzo de 2019.

2008), como remotas ($1,0 \pm 0,5 \text{ pg/m}^3$, Eagle Harbor) de los EEUU e incluso China, donde ha llegado a cuantificarse en niveles de hasta 1.919 pg/m^3 (Shi et al., 2009; Tian et al., 2011) en Guangzhou, una zona altamente industrializada.

4.3.3.- Decloranes y compuestos relacionados

Declorane plus

Se cuantificaron niveles de declorane plus en todas la muestras, obteniéndose un valor medio anual de $2,04 \pm 1,68 \text{ pg/m}^3$ (media $\pm$ SD, PUF+PST; Tabla 10). Estas concentraciones se encuentran en un nivel intermedio respecto a lo observado en distintas localizaciones del mundo. Desde que en 2006 se evidenció la presencia de DP en muestras medioambientales (Hoh et al 2006), los niveles de DP en aire ambiente se han asociado a: i) las únicas dos fábricas conocidas hasta la fecha que han producido DP de manera comercial y/o ii) la densidad de población humana. De esta forma no es de extrañar que los valores más elevados de TDP en aire ambiente se hayan registrado cerca de las fábricas de: i) OxyChem Corp situada en Niagara Falls (EEUU) y ii) Jiangsu Anpon Electrochemical Co. (Anpon) sita en Huai'an (China), donde se han llegado a cuantificar niveles de hasta 490 pg/m^3 y entre $7.737 - 26.734 \text{ pg/m}^3$, respectivamente (Hoh et al., 2006; Wang et al., 2010b). Los niveles de TDP obtenidos en el presente estudio son similares a los observados en otras zonas urbanas en EEUU ($1,43 \text{ pg/m}^3$ y $3,34 \text{ pg/m}^3$, medias obtenidas en Chicago y Cleveland; Hites et al., 2010; Hoh et al., 2006; Venier y Hites, 2008; Hites et al., 2010), y de localizaciones rurales de China ($3,5 \pm 5,6 \text{ pg/m}^3$ y $5,65 \pm 6,11 \text{ pg/m}^3$, media $\pm$ SD, obtenidas con muestreadores pasivos y activos; Ren et al., 2008; Chen et al., 2011), señalando a las aglomeraciones urbanas (Madrid en el presente estudio) como una fuente clara de DP en el aire ambiente.

No se detectaron cambios estacionales estadísticamente significativos en la concentración total de TDP (ver Tabla 16). Tampoco se detectó ninguna relación con las variables meteorológicas. En la Figura 43 se representan los diagramas de cajas y bigotes del contenido de total de DP y cada uno de los isómeros (*syn*- y *anti*-DP) en las distintas matrices evaluadas. Los niveles de TDP obtenidos en las PST son superiores (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$) a los cuantificados en el PUF, manteniéndose este resultado en el caso del isómero *syn*-DP, pero desapareciendo para el isómero *anti*-DP. No se obtuvieron diferencias

estadísticamente significativas entre los distintos tamaños de partícula, asociándose por tanto el DP a las partículas PM_{10} .

Figura 43. Diagramas de cajas y bigotes para (a) TDP, (b) f_{anti} , (c) anti-DP y (d) syn-DP en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1

La presencia de DP en muestras ambientales se reportó por primera vez en 2006 (Hoh et al) y desde entonces se han realizado muy pocos estudios que evalúen fehacientemente las propiedades físico-químicas entre los dos isómeros que puedan sustentar el fraccionamiento observado (Sverko, 2011). Sin embargo sí se han descrito diferencias importantes en términos de solubilidad (OxyChem, 2007), degradación biológica (de la Torre et al., 2011) y bioacumulación (Tomy et al., 2008; Wu et al., 2010), que hacen prever distintos coeficientes de fraccionamiento gas-partícula, tal y como reflejan los resultados obtenidos en el presente estudio.

Conviene incorporar en este punto la utilización de la fracción del isómero *anti*-DP (cociente entre la concentración de *anti*-DP y la concentración total de DP; f_{anti}), para evaluar no solo un posible origen en cuanto a la fabricación de la mezcla, sino también profundizar en el estudio de las diferencias en términos de estabilidad, isomerización y transporte que puedan presentar los dos isómeros. Se ha descrito en la bibliografía que la mezcla comercial de la empresa OxyChem presenta un f_{anti} de 0,75 (media obtenida con varios lotes comerciales; Sverko et al 2011) superior al comercializado por la Ampon (0,60; Tomy et al., 2007a; Wang et al., 2010b). El valor medio obtenido en el presente estudio para el total de la concentración

($f_{\text{anti}} = 0,68 \pm 0,16$; media $\pm$ SD), si bien es similar a los observados en aire de China (0,67 Ren et al., 2008; 0,60 Wang et al., 2010b; 0,68 Qiu et al., 2010), se sitúa entre ambas mezclas y no permite en una primera etapa establecer un origen claro. Sin embargo, según diversos autores (Chen et al., 2011; Sverko et al., 2011) existen evidencias de que, a medida que aumenta la distancia a la fuente (atribuible a núcleos urbanos en este estudio), cabe la posibilidad de que la concentración en el aire del isómero anti-DP disminuya, debido a procesos de isomerización hacia el isómero syn-DP y/o mayores tasas de degradación para el primero (anti-DP). Considerando esto, los datos reportados aquí podrían ser atribuibles a la utilización de mezclas de origen americano, lixiviadas de los materiales que los contienen y sujetas a procesos de degradación y/o isomerización en el medio.

No se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre los valores de f_{anti} (ver Figura 43b y Anexo V. Tabla 14) en las distintas matrices analizadas. Sin embargo los datos obtenidos en el material particulado ($0,70 \pm 0,11$, $0,71 \pm 0,12$, $0,67 \pm 0,22$ y $0,65 \pm 0,28$; media anual $\pm$ SD para PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁, respectivamente) presentan valores más cercanos a la mezcla americana, mientras que los valores obtenidos en el PUF ($0,56 \pm 0,34$; Anexo V. Tabla 14) son más bajos. Este resultado, aun admitiendo que no tiene sustento estadísticamente significativo, podría señalar que la lixiviación del DP de los materiales que lo contienen podría realizarse en primer lugar asociado a la fase particulada donde es más factible que se produzcan procesos de degradación/isomerización catalizados por el material, para posteriormente movilizarse hacia la fase gaseosa.

Los estudios de correlación del contenido de TDP con otros analitos en la fase gas y la fase particulada arrojaron interesantes diferencias, que sin embargo no se observaron en concentración total (Anexo V. Tabla 2). Por un lado se observó en el PUF que el contenido de declorane plus se correlacionó positivamente con el mirex ($r = 0,890$; $p < 0,01$; Anexo V. Tabla 8), desapareciendo esta relación en la fase particulada. Por otro lado, en las partículas más pequeñas, los niveles de TDP se correlacionaron con el HBBz ($r = 0,948$; $p < 0,01$; PM_{2,5}; Anexo V. Tabla 11), BDE-47 ($r = 0,904$; $p < 0,01$; PM₁; Anexo V. Tabla 12) y BDE-99 ($r = 0,816$; $p < 0,05$; PM₁; Anexo V. Tabla 12). Esto indica que los contaminantes correlacionados podrían provenir de fuentes similares.

Mirex

Las concentraciones totales del mirex en el presente estudio presentaron también bastante dispersión ($1,15 \pm 1,05 \text{ pg/m}^3$, media anual $\pm$ SD; Tabla 10) aunque esta se debe principalmente a las muestras obtenidas de la fase gaseosa ($0,77 \pm 0,72 \text{ pg/m}^3$, PUF; Anexo V. Tabla 14), y es menor en PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ ($0,82 \pm 0,12$, $0,59 \pm 0,18$ y $0,53 \pm 0,24 \text{ pg/m}^3$, en PST, PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$, respectivamente). Estas concentraciones son inferiores a las descritas también en España con captadores pasivos (11 pg/m^3 , de la Torre et al., 2010). No existen evidencias de la utilización de mirex en España (MAGRAMA, 2013b), por tanto las concentraciones cuantificadas en este estudio deben ser atribuibles a fenómenos de transporte a larga distancia. En este sentido existen estudios que han descrito niveles de mirex en zonas remotas (Muir y de Wit, 2010), muy alejadas de sus fuentes conocidas, que pueden apoyar este resultado.

Aunque al igual que ocurrió en otros compuestos (TnoPCB, TmoPCB, TiPCB, PBEB, HBBz) se obtuvieron concentraciones totales de mirex superiores en los muestreos realizados a finales de verano y otoño (Tabla 10), no se obtuvieron diferencias estacionales estadísticamente significativas en ninguna de las fases o tamaños de partícula evaluados. Tampoco se obtuvo ninguna correlación entre el mirex y la temperatura en ninguna matriz, sin embargo su concentración en los filtros de PST quedó relacionada negativamente con la presión ($r = -0,836$; $p < 0,05$; Anexo V. Tabla 9). Este resultado se debe a que la época con mayores presiones atmosféricas fue el invierno, en la cual este contaminante se encontró por debajo de los límites de cuantificación en todas las muestras de materia particulada.

Otros decloranes

El resto de decloranes evaluados (declorane 602, 603, 604 y clordano plus; Anexo V. Tabla 14) se encontraron en concentraciones superiores a los límites de cuantificación en muy pocas muestras. Esto imposibilita el establecimiento de patrones estacionales y el estudio de la influencia que las variables meteorológicas puedan presentar en el contenido de estos decloranes. El Dec 604 se cuantificó en 3 muestras de PUF ($0,05/0,05/0,14 \text{ pg/m}^3$ en MA11/MA12/MA13, respectivamente), 2 de PST ($0,19/0,05 \text{ pg/m}^3$ en MA11/MA12), 3 de PM_{10} ($0,06/0,06/0,20 \text{ pg/m}^3$ en MA4/MA11/MA12) y 2 de $\text{PM}_{2,5}$ ($0,35/0,18 \text{ pg/m}^3$ en MA11/MA12). Por su parte el Dec 602 únicamente se cuantificó en 4 muestras, todas ellas obtenidas de la fase gaseosa ($0,02/0,01/0,02/0,01 \text{ pg/m}^3$ en MA4/MA7/MA9/MA11), durante

muestreos de elevada temperatura media (22 – 29 °C) realizados en primavera y verano. Finalmente el Dec 603 y CP solo se detectaron en 2 muestras en PM₁₀ y PM_{2,5} (0,01 pg/m³, MA11) y 1 muestra en PST (0,03 pg/m³, MA15).

Existen muy pocos estudios que reporten niveles de decloranes. Sin embargo han sido cuantificados en aire ambiente marino (Möller et al., 2011) con unos niveles de 0,01 – 0,2 pg/m³ (min-max; Dec 602), 0,4 pg/m³ (Dec 603) y 0,03 – 0,05 pg/m³ (min – max, Dec 604) respectivamente, que son incluso mayores que los obtenidos en el presente trabajo. El Dec 602 también se ha cuantificado en mayores concentraciones (4,10 y 5,14 pg/m³) en materia particulada de China (Wang et al. 2010b). En general valores más altos de retardantes de llama en muestras de China son fácilmente atribuibles a las quemaduras que se realizan a cielo abierto en las instalaciones para el reciclaje de residuos electrónicos (Ren et al., 2008).

4.4.- Dioxinas y furanos

Las dioxinas y los furanos se detectaron y cuantificaron en todas las muestras analizadas (Tabla 10). Sin embargo, este fue el grupo de contaminantes que mostró las menores concentraciones (fg/m^3) en aire ambiente. Los principales estadísticos de los resultados obtenidos para la concentración total se recogen en la Tabla 18 y Figura 44. Los datos se representan para cada estación (invierno, primavera, verano y otoño) y de forma agrupada (anual).

Tabla 18. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo – máximo (pg/m^3) y frecuencia de cuantificación) de los datos de concentración total de dioxinas y furanos (CAV, PUF+PST)

	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
TPCDD	$0,15 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,004$	$0,04 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,05$
	(0,17)	(0,03)	(0,03)	(0,04)	(0,04)
	0,12 - 0,17	0,02 - 0,03	0,03 - 0,06	0,04 - 0,05	0,02 - 0,17
	3/3	3/3	5/5	3/3	14/14
TPCDF	$0,21 \pm 0,04$	$0,04 \pm 0,003$	$0,03 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,07$
	(0,21)	(0,04)	(0,03)	(0,08)	(0,04)
	0,17 - 0,24	0,04 - 0,04	0,01 - 0,05	0,03 - 0,09	0,01 - 0,24
	3/3	3/3	5/5	3/3	14/14
TPCDD/F	$0,36 \pm 0,06$	$0,07 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,13$
	(0,38)	(0,07)	(0,06)	(0,12)	(0,07)
	0,29 - 0,41	0,06 - 0,07	0,04 - 0,08	0,07 - 0,13	0,04 - 0,41
	3/3	3/3	5/5	3/3	14/14

La concentración total obtenida para el TPCDD/F varía entre 0,04 y 0,41 pg/m^3 , con un promedio anual de $0,14 \pm 0,13 \text{ pg}/\text{m}^3$ (media $\pm$ SD), siendo la contribución de las dioxinas (43 % según media; 0,04 pg/m^3 , 0,02 - 0,17 pg/m^3 ; mediana, min - máx) y los furanos (57 %; 0,04 pg/m^3 , 0,01 - 0,24 pg/m^3) muy similar. Estos niveles son comparables a los descritos para otra zona de fondo urbano en Atenas (0,17 pg/m^3 , Mandalakis et al., 2002). Sin embargo son inferiores a las concentraciones encontradas en zonas de centro urbano, que oscilan entre 0,28 y 16 pg/m^3 (Lohmann et al., 2000a; Raun et al., 2005; Bakoglu et al., 2005; Li et al., 2008; Wang et al., 2010a; Deng et al., 2011; Wang et al., 2011a; Li et al., 2014), ya que estas

localizaciones presentan generalmente mayores intensidades de tráfico rodado con las que se asocian estos contaminantes.

Figura 44. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración total (pg/m^3 ; PUF+PST) de TPCDD, TPCDF, y TPCDD/F por estación y media anual

Si bien las concentraciones de TPCDD/F presentaron niveles más bajos que el resto de contaminantes en aire ambiente durante todo el año, estas resultaron poseer diferencias estacionales estadísticamente significativas (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$; ver Figura 44). Al contrario que los PCB (que presentaron mayores niveles en estaciones cálidas) las dioxinas y furanos ofrecieron concentraciones máximas durante el invierno. Tal y como se muestra en la Figura 44, las concentraciones obtenidas en los tres muestreos realizados en invierno (MA1, MA2 y MA3) presentan valores atípicos moderados (notación círculo, superiores 1,5 veces al intervalo intercuartílico desde los cuartiles 75 y 25) y extremos (asterisco, superiores a 3 veces el intervalo intercuartílico desde los cuartiles 75 y 25). Tanto la concentración total de dioxinas como la de furanos mostraron correlaciones negativas con respecto a la temperatura ambiente ($r < -0,672$; $p < 0,01$; Anexo III. Tabla 1) y la velocidad del viento ($r < -0,609$; $p < 0,05$), y positivas con la humedad relativa ($r = 0,606$ y $0,729$; $p < 0,05$ y $0,01$, TPCDD y TPCDF, respectivamente). Estas tres variables se combinan durante el invierno (mayor humedad relativa, junto con menor temperatura y menores velocidades del viento), ofreciendo los muestreos realizados en esta época las mayores concentraciones de TPCDD/F. Similares resultados se han descrito en otros estudios, siendo habitual que las mayores concentraciones

se obtengan durante la época invernal (Lohmann y Jones, 1998; Lohmann et al., 2000a; Tung et al., 2005; Li et al., 2008, 2010; Coutinho et al., 2007; Deng et al., 2011; Díaz-Ferrero et al., 2013; Min et al., 2013).

Existen varios factores que pueden influir directamente en la obtención de las mayores concentraciones de dioxinas y furanos en invierno. Por un lado, esta época se caracteriza por un incremento de los procesos de combustión (los cuales se relacionan con la emisión de dioxinas y furanos) para producir calefacción. Las especiales condiciones meteorológicas del invierno favorecen fenómenos de inversión térmica nocturna y atmósferas muy estables debido a sistemas de altas presiones, lo que unido a la menor altura de la capa de mezcla en este periodo del año dificulta la dispersión de los contaminantes y puede producir niveles elevados en algunas zonas (Saral et al., 2015). Tal y como se ha comentado anteriormente, las mayores concentraciones de TPCDD/F registradas en este estudio se deben a los tres primeros muestreos realizados con captadores de alto volumen (MA1, MA2 y MA3). Durante estos tres muestreos se midieron diferencias de temperatura entre los sensores superior e inferior (2,2 1,8 y 1,4 °C, Anexo I. Tabla 1) hasta 7 veces mayores que el gradiente térmico ambiental esperado (0-0,31 °C; Zúñiga y Crespo, 2010). Este incremento de temperatura con la altura, junto con altas presiones en superficie y tiempo estable (AEMET, 2013b,c), sugieren la existencia de inversiones térmicas durante estos muestreos y pudieron favorecer la concentración de contaminantes en el aire a nivel de superficie. Por otro lado, conviene destacar además que en las épocas de mayor radiación solar se incrementan ciertos procesos que contribuyen a disminuir la cantidad de PCDD/F en el aire ambiente, como son las reacciones con los radicales OH y los procesos de fotodegradación (Lohmann y Jones, 1998). En el presente estudio, tanto la concentración total de dioxinas como la de furanos mostraron una débil correlación negativa con la radiación solar ($r < -0,560$; $p < 0,05$; Anexo III. Tabla 1), hecho que apoyaría este razonamiento.

Fraccionamiento de dioxinas y furanos

Se estudiaron las concentraciones de dioxinas y furanos en cada una de las matrices analizadas, las cuales se recogen en el Anexo VI. Tablas 3-7. Los estadísticos descriptivos de su concentración a lo largo del año de estudio y para las diferentes estaciones se resumen en las Tablas 18 y 19. De manera complementaria estos también se han obtenido y representado en la Figura 45 para el TPCDD/F.

Tabla 19. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo-máximo (pg/m^3) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales de TPCDD en el PUF, PST, PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM_{10}

	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
PUF	$0,04 \pm 0,02$ (0,03)	$0,01 \pm 0,01$ (0,01)	$0,02 \pm 0,01$ (0,02)	$0,002 \pm 0,001$ (0,003)	$0,02 \pm 0,02$ (0,01)
	0,01 - 0,06 3/3	0,01 - 0,02 3/3	0,01 - 0,04 5/5	0,001 - 0,003 3/3	0,001 - 0,06 14/14
PST	$0,12 \pm 0,03$ (0,11)	$0,02 \pm 0,004$ (0,02)	$0,02 \pm 0,01$ (0,02)	$0,04 \pm 0,01$ (0,03)	$0,04 \pm 0,04$ (0,02)
	0,09 - 0,15 3/3	0,01 - 0,02 3/3	0,01 - 0,02 5/5	0,03 - 0,04 4/4	0,01 - 0,15 15/15
PM_{10}	$0,07 \pm 0,04$ (0,06)	0,01 - 0,02	$0,02 \pm 0,01$ (0,02)	$0,04 \pm 0,01$ (0,03)	$0,03 \pm 0,03$ (0,03)
	0,04 - 0,11 3/3	2/2	0,01 - 0,02 4/4	0,03 - 0,05 3/3	0,01 - 0,11 12/12
$\text{PM}_{2,5}$	$0,08 \pm 0,04$ (0,07)	0,015 - 0,017	$0,01 \pm 0,01$ (0,01)	$0,04 \pm 0,02$ (0,03)	$0,03 \pm 0,03$ (0,02)
	0,04 - 0,11 3/3	2/2	0,01 - 0,02 4/4	0,03 - 0,06 4/4	0,01 - 0,11 13/13
PM_{10}	-	$0,02 \pm 0,01$ (0,01)	$0,01 \pm 0,004$ (0,01)	0,03	$0,02 \pm 0,01$ (0,01)
		0,01 - 0,02 3/3	0,01 - 0,02 4/4	1/1	0,01 - 0,03 8/8

Tabla 20. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo-máximo (pg/m^3) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales de TPCDF en el PUF, PST, PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM_{10}

Muestra	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
PUF	$0,05 \pm 0,03$ (0,05)	$0,02 \pm 0,004$ (0,01)	$0,01 \pm 0,01$ (0,02)	$0,01 \pm 0,003$ (0,01)	$0,02 \pm 0,02$ (0,02)
	0,02 - 0,08 3/3	0,01 - 0,02 3/3	0,004 - 0,03 5/5	0,002 - 0,01 3/3	0,002 - 0,08 14/14
PST	$0,16 \pm 0,03$ (0,17)	$0,02 \pm 0,01$ (0,03)	$0,01 \pm 0,01$ (0,02)	$0,07 \pm 0,03$ (0,08)	$0,06 \pm 0,06$ (0,03)
	0,12 - 0,19 3/3	0,02 - 0,03 3/3	0,01 - 0,02 5/5	0,03 - 0,09 4/4	0,01 - 0,19 15/15
PM_{10}	$0,10 \pm 0,03$ (0,09)	0,019 - 0,020	$0,01 \pm 0,004$ (0,01)	$0,08 \pm 0,02$ (0,07)	$0,05 \pm 0,04$ (0,04)
	0,07 - 0,14 3/3	2/2	0,01 - 0,02 4/4	0,06 - 0,10 3/3	0,01 - 0,14 12/12
$\text{PM}_{2,5}$	$0,13 \pm 0,02$ (0,13)	0,025 - 0,025	$0,01 \pm 0,01$ (0,01)	$0,07 \pm 0,03$ (0,08)	$0,06 \pm 0,05$ (0,03)
	0,10 - 0,15 3/3	2/2	0,01 - 0,02 4/4	0,02 - 0,09 4/4	0,01 - 0,15 13/13
PM_{10}	-	$0,02 \pm 0,01$ (0,03)	$0,02 \pm 0,003$ (0,02)	0,09	$0,03 \pm 0,03$ (0,02)
		0,01 - 0,03 3/3	0,01 - 0,02 4/4	1/1	0,01 - 0,09 8/8

Figura 45. Diagramas de cajas y bigotes de TPCDD/F en PUF, PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁

Las concentraciones de PCDD/F en la fase gas fueron significativamente menores que en la fase particulada (Kruskal-Wallis y prueba de medianas de Mood, $p < 0,05$). Tanto dioxinas como furanos se asociaron en mayor medida a la fase particulada, con un $67 \pm 23 \%$ y un $75 \pm 18 \%$ en PST respecto al total, respectivamente (Anexo III. Tabla 12).

Las dioxinas y furanos fueron los contaminantes con menores concentraciones en fase gas durante todo el año, aunque como ocurría con el contenido de concentración total presentaron niveles significativamente mayores en invierno (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$; Tablas 18 y 19). No se detectaron correlaciones significativas entre las concentraciones de dioxinas ni furanos en fase gas con las variables meteorológicas consideradas (Anexo VI. Tabla 8).

Referente a los niveles cuantificados en el material particulado en suspensión (PST) se han descrito concentraciones similares a las obtenidas en este estudio para TPCDD/F (0,10, 0,02-0,34 pg/m³; mediana, min-max) en Atenas, en una zona de fondo urbano (0,07 pg/m³, Mandalakis et al., 2002), o en Estambul en verano (0,17 pg/m³, Saral et al., 2015). Sin embargo son niveles más bajos que los máximos descritos en invierno en Estambul (2,60 y 1,86 pg/m³, Saral et al., 2015) y en Dalian (China) (5,22 y 5,41 pg/Nm³, Wang et al., 2011a). Si bien en la Figura 45 parecen observarse mayores concentraciones para el TPCDD/F asociadas a PM_{2,5} que a PM₁, no se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas entre los niveles cuantificados en los distintos tamaños de partícula. Durante los muestreos realizados en invierno (MA1-MA3), las muestras tomadas para PM₁ tuvieron que ser descartadas por problemas técnicos durante el muestreo. La obtención de concentraciones similares, aún aumentando el tamaño de corte del cabezal, indica que la mayor parte de las PCDD y PCDF presentes en el aire ambiente de la zona de estudio se asocian a los tamaños de partícula más pequeños (PM₁). Este resultado correlaciona bien con los obtenidos en otros

estudios. Kaupp et al. (1994) estudiaron los niveles de PCDD/F en materia particulada utilizando un impactador en cascada, y estimaron que el 90% de PCDD/F se encontraban asociados a partículas con un diámetro aerodinámico (D_p) inferior a $1,35\ \mu\text{m}$. Kurokawa y colaboradores (1996) llegaron a una conclusión similar, encontrando un 68-80 % de PCDD/F en partículas con $D_p < 2\ \mu\text{m}$. En este estudio, si se consideran los niveles cuantificados en PST como el 100 %, las concentraciones en los filtros de PM_{10} constituyeron un $89 \pm 10\%$ (media $\pm$ SD) del TPCDD/F, encontrándose entre un 73 y 99 % en función del muestreo considerado.

En la mayoría de los filtros de materia particulada, excluyendo los de PM_{10} de los cuales tal y como se ha comentado anteriormente no se obtuvieron muestras durante el invierno, los niveles de dioxinas y furanos presentaron diferencias estacionales significativas entre sus concentraciones (Kruskal-Wallis y prueba de medianas de Mood, $p < 0,01/0,01/0,05$ para PST, PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ respectivamente) con mayores niveles en invierno. Se obtuvieron interesantes relaciones entre el contenido de contaminante y algunos parámetros meteorológicos para todos los tamaños de partícula estudiados: Así, todos los totales (TPCDD, TPCDF y TPCDD/F) en PST mostraron correlaciones positivas con la presión y con la humedad relativa (Pearson, para TPCDD/F: $r > 0,780$ y $0,753$, respectivamente; $p < 0,01$; Anexo III. Tabla 8), reflejando mayores concentraciones en épocas de mayor presión atmosférica y humedad relativa (invierno). Por otro lado se obtuvieron correlaciones significativas, de signo negativo, con la radiación solar, la temperatura, y la velocidad del viento ($r < -0,703/-0,783/-0,639$; $p < 0,01/0,01/0,05$, TPCDD/F) que se deben a menores niveles de dioxinas, furanos y sumatorio de ambos durante la primavera y el verano. Si bien los niveles superiores obtenidos durante el invierno en este estudio pueden relacionarse con procesos de emisión puntuales durante ese periodo, las concentraciones inferiores descritas en verano pueden no solo verse condicionadas por la disminución de estas fuentes, sino también por la mayor contribución de los fenómenos de degradación/descomposición que pueden tener más peso durante el verano. Es de esperar que un incremento de la radiación solar conlleve en presencia de precursores un aumento de los niveles de ozono, los cuales junto con radicales OH (generados también durante la fotólisis del ozono) o con radicales NO_3 pudieran ser responsables de incrementos importantes en las tasas de fotólisis y/o degradación (Atkinson, 1996). Durante el año 2013 se registraron concentraciones troposféricas de ozono especialmente altas en los meses de abril a septiembre, que llegaron a ser máximas en el mes de julio en el cual se realizaron casi todos los muestreos de verano (Ayto. de Madrid, 2013b).

Cuando se analiza la contribución estacional al total de contaminantes en cada fase (Tabla 21) se observa claramente un incremento de la contribución de la fase gas en primavera y verano (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$). La mayor contribución de PCDD/F a la fase gas en épocas de mayor temperatura ambiente también se ha reportado en otros estudios. Castro-Jiménez et al. (2012) observaron una contribución del 39 % en verano en la estación EMEP de Ispra (Italia), frente a un 0,5 % en invierno. Por otra parte, en unos muestreos realizados en Estambul, Saral et al. (2015) no encontraron una variación estacional significativa para las concentraciones de PCDD/F en fase gaseosa, pero sí para su contribución en cada fase entre verano e invierno. En verano la contribución media de TPCDD/F a la fase gaseosa fue del 34 %, mientras que en invierno fue de un 5 %. En Grecia, Mandalakis y colaboradores, a partir de muestreos realizados en el mes de julio en una localización de fondo urbano de Atenas, obtuvieron una distribución (56-44 %; PUF y PST; Mandalakis et al., 2002) muy similar a la obtenida en el presente estudio (53-47 % en verano; Tabla 21).

Tabla 21. Fraccionamiento (%; media $\pm$ SD) estacional de TPCDD, TPCDF y TPCDD/F entre PUF y PST

	Invierno	Primavera	Verano	Otoño
TPCDD	23 $\pm$ 13 / 77 $\pm$ 13	38 $\pm$ 17 / 62 $\pm$ 17	55 $\pm$ 21 / 45 $\pm$ 21	6 $\pm$ 2 / 94 $\pm$ 2
TPCDF	23 $\pm$ 12 / 77 $\pm$ 12	40 $\pm$ 13 / 60 $\pm$ 13	48 $\pm$ 9 / 52 $\pm$ 9	10 $\pm$ 8 / 90 $\pm$ 8
TPCDD/F	23 $\pm$ 13 / 77 $\pm$ 13	39 $\pm$ 13 / 61 $\pm$ 13	53 $\pm$ 12 / 47 $\pm$ 12	8 $\pm$ 5 / 92 $\pm$ 5

El estudio del fraccionamiento de PCDD/F se realizó mediante el coeficiente de partición gas-partícula (K_p ; $1/\text{m}^3 \mu\text{g}^1$, Ec 3). Se calculó el logaritmo del coeficiente K_p para todos los muestreos para posteriormente representarlo frente al $\log K_{OA}$ o $\log P_L$ (Figura 46). Se obtuvieron relaciones significativas ($p < 0,001$) en todas las fracciones de tamaño de partícula, sin embargo, el coeficiente de determinación (R^2) fue bajo (entre 13% - 21% para las regresiones $\log K_p$ vs $\log P_L$, y entre 11% - 18% para $\log K_p$ vs $\log K_{OA}$) y, por lo tanto, explicó solo una pequeña parte de la variabilidad. Las pendientes para ambos modelos se desviaron significativamente de $|1|$. En este estudio, m_r osciló entre -0,21 y -0,36, y m_o entre 0,20 y 0,37. Por lo tanto, estos resultados no permiten identificar el mecanismo principal del proceso de sorción. Tales desviaciones pueden atribuirse a: (i) condiciones de no equilibrio, (ii) cambios en las concentraciones de PM_i o PCDD/F (o en la temperatura ambiente) durante los eventos de muestreo, (iii) no intercambiabilidad de compuestos entre

fases, (iv) coeficientes de actividad variables en la materia orgánica para cada clase de compuesto, y/o (v) diferentes propiedades de sorción de las partículas atmosféricas con respecto a las del octanol (Finizio et al., 1997; Goss y Schwarzenbach, 1998; Simcik et al., 1998).

Figura 46. Gráficos de regresión lineal del logaritmo de (a) la presión de vapor del líquido subenfriado (P_L) y del (b) coeficiente de partición octanol-aire (K_{OA}), versus el logaritmo del coeficiente de partición gas-partícula (K_p) de PCDD/F en PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1

Este resultado también podría reflejar que existen otras variables, como el carbono orgánico en la materia particulada, que no son consideradas por las ecuaciones aplicadas, y que podrían influir en el fraccionamiento gas/partícula. Desafortunadamente, no se pudieron obtener los datos experimentales de carbono orgánico y elemental, ya que los análisis químicos de PCDD/F requieren la extracción de las muestras completas para evitar estar por debajo del LOD. Por lo tanto, la fracción asociada a las partículas en suspensión (ϕ , %) se estimó con tres fracciones teóricas de materia orgánica (mo) de 10%, 20% y 30%, de acuerdo con las ecuaciones 7 y 8 (Harner y Bidleman, 1998). Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 47. Como se puede observar la fracción de PCDD/F ligada a PM aumentó con el contenido en materia orgánica.

$$\phi = \frac{K_p PM_i}{1 + K_p PM_i} \quad (Ec\ 7)$$

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log f_{mo} - 11,91 \quad (Ec\ 8)$$

Figura 47. Fracción estimada de PCDD/F ligada al material particulado en suspensión (ϕ , %) versus $\log K_{OA}$, a 18 °C (temperatura media anual), para un contenido teórico de 10%, 20% y 30% de materia orgánica (mo) en TSP, PM_{10} , $PM_{2.5}$ y PM_1

Patrones de congéneres de dioxinas y furanos

Como se ha mencionado en el *Capítulo 1*, se estudiaron los 17 congéneres tóxicos de PCDD/F (10 furanos y 7 dioxinas). La contribución de estos congéneres al patrón (%) de la concentración total en cada una de las estaciones del año y su promedio anual se muestran en la Figura 48. Este patrón está dominado por congéneres octa- y heptaclorados, tanto en el caso de las dioxinas como de los furanos.

OCDD (26 %) > 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (12 %) > 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y OCDF (9 %) > 2,3,7,8-TCDF (6 %) > 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF (≤ 5 %) > 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD y 2,3,7,8-TCDD (≤ 3 %)

Figura 48. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de PCDD/F (PUF+PST)

Los congéneres OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y OCDF (responsables del 56 % del TPCDD/F) se han detectado también de forma mayoritaria en otras investigaciones, siendo los principales congéneres en aire ambiente de áreas urbanas (Chang et al., 2004; Raun et al., 2005; Bakoglu et al., 2005; Tung et al., 2005; Abad et al., 2007; Mari et al., 2008b; Li et al., 2014). Se ha observado además que el OCDF y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF predominan en áreas industriales, mientras que la OCDD y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD presentan mayor contribución en zonas urbanas, como en el caso de la

zona de estudio (Min et al., 2013). Este patrón se mantuvo a lo largo de todo el año, no detectándose diferencias estacionales significativas en la contribución de los compuestos.

En paralelo se estudió la contribución anual de los 17 congéneres de dioxinas y furanos en las distintas matrices analizadas (ver Figura 49). En las muestras de PUF solo las dioxinas OCDD y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD se cuantificaron ($> \text{mLOQ}$) regularmente. Mientras que la frecuencia de cuantificación aumentó considerablemente en el caso de los furanos.

PUF: OCDD (22 %) $>$ 2,3,7,8-TCDF (15 %) $>$ OCDF (9 %) $>$ 2,3,4,7,8-PeCDF (6 %) $>$ 1,2,3,7,8-PeCDF $\approx$ 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (5 %) $>$ Resto (< 5 %)

PST: OCDD (23 %) $>$ 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (16 %) $>$ 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (12 %) $>$ OCDF (8 %) $>$ 2,3,4,6,7,8-HxCDF (6 %) $>$ Resto (≤ 5 %)

PM₁₀: OCDD (23 %) $>$ 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (17 %) $>$ 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (12 %) $>$ OCDF (8 %) $>$ 2,3,4,6,7,8-HxCDF (6 %) $>$ 2,3,4,7,8-PeCDF (5 %) $>$ Resto (≤ 5 %)

PM_{2.5}: OCDD (21 %) $>$ 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (18 %) $>$ 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (12 %) $>$ OCDF (9 %) $>$ 2,3,4,6,7,8-HxCDF (6 %) $>$ 2,3,4,7,8-PeCDF $\approx$ 1,2,3,6,7,8-HxCDF (5 %) $>$ Resto (≤ 5 %)

PM₁: OCDD (19 %) $>$ 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (15 %) $>$ 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (9 %) $>$ OCDF (7 %) $>$ 2,3,4,6,7,8-HxCDF $\approx$ 2,3,4,7,8-PeCDF (6 %) $>$ 2,3,7,8-TCDF (5 %) $>$ Resto (< 5 %)

Figura 49. Contribución anual media (%) de los congéneres de PCDD/F en PUF, PST, PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

Se obtuvo un patrón similar en todas las matrices del material particulado, lo cual serviría para reafirmar otra vez lo expuesto anteriormente, referido a que la mayoría de la contribución al TPCDD/F de la fase particulada se puede asociar a las partículas más pequeñas. Sin embargo, los patrones de congéneres de la fase gas y la fase particulada arrojaron importantes diferencias. Si bien la OCDD (22-23 %; PUF-PST) y el OCDF (9-8 %) fueron congéneres mayoritarios en todas las matrices consideradas (Figura 49), se pudo observar cómo en las matrices obtenidas en el material particulado el peso de los congéneres de alto grado de cloración fue mayor que en los PUF, donde los tetra- y pentaclorados presentaron mayores concentraciones. Al igual que en otros compuestos evaluados en este estudio, la partición gas-partícula de los distintos congéneres de PCDD/F estará altamente influenciada por su grado de halogenación, presión de vapor y temperatura.

Tal y como se muestra en la Figura 50, se observó un aumento en la contribución de los distintos congéneres a la fase gas a medida que disminuye el grado de cloración de los mismos. Este resultado es similar al descrito en otros estudios (Lohmann et al., 2000a). Sin embargo, esta tendencia no se cumple en el caso de los congéneres OCDD, OCDF y 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, que presentaron una alta contribución media en la fase gaseosa. Este resultado se analiza en el siguiente apartado para identificar fuentes potenciales de PCDD/F en aire ambiente urbano.

Figura 50. Fraccionamiento anual medio (%) de los congéneres de PCDD/F en PUF y PST

A medida que disminuye el grado de cloración, disminuye el peso molecular, aumenta la presión de vapor y con ello su facilidad para volatilizarse presentando coeficientes de partición octanol-aire menores (Anexo II. Tabla 1). Además, un aumento de la temperatura aumenta la volatilidad de los compuestos, y desplaza la partición de la fase particulada hacia la fase gas (Foreman y Bidleman, 1987; Eitzer y Hites, 1989; Lee et al., 2008; Lohmann y Jones, 1998; Lohmann et al., 2000a, b; Li et al., 2007; Oh et al., 2002; Shiu y Ma, 2000). De esta forma, resulta predecible un aumento de la contribución a la fase particulada de PCDD/F a medida que disminuye la temperatura y aumenta el grado de cloración de los congéneres, tal y como se observó en este estudio.

No se detectaron variaciones estacionales significativas de los patrones de ninguna de las matrices analizadas (Figura 51). Tampoco se identificaron correlaciones entre las concentraciones de los congéneres mayoritarios de la fase gas (OCDD y 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD Anexo VI. Tabla 8). Sin embargo, en la materia particulada los cuatro congéneres predominantes (OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDF) presentaron correlaciones con todas las variables meteorológicas evaluadas (temperatura, velocidad del viento, humedad relativa, presión atmosférica y radiación solar; Anexo VI. Tablas 9 - 12). Al igual que ocurrió para el contenido total de dioxinas y furanos e incluso para el sumatorio de ambos, se observaron menores concentraciones de estos congéneres al aumentar la radiación solar ($r < -0,633$; $p < 0,05$ en PST; Anexo VI. Tabla 9) y la temperatura ($r < -0,753$; $p < 0,01$), pero esta disminución no se acompañó de un aumento de la concentración de estos congéneres en fase gas, lo cual podría sugerir otra vez la existencia de fenómenos de fotodescomposición/degradación.

Conviene comentar en este punto que si bien el patrón de congéneres en PM_{10} en otoño parece mostrar ciertas diferencias con el resto de estaciones (Figura 51), hay que tener en cuenta que en esta época solo se dispone de una muestra analizada para PCDD/F en este tamaño, por lo que este dato debe ser interpretado con precaución. Este valor se corresponde con el muestreo activo MA14, que presentó los mayores valores del año para PCDD/F (probablemente por la ausencia de datos para invierno). Este muestreo, como ya se ha comentado antes, presentó valores más elevados que el resto del año para varios de los contaminantes analizados en PM_{10} y $PM_{2,5}$ (TnoPCB, TmoPCB, TiPCB, HBBz y PBEB) en PM_{10} (TnoPCB) y en PST (TnoPCB, PBEB y HBBz), mostrando la influencia de algún tipo de emisión.

Figura 51. Contribución estacional media (%) de los congéneres de PCDD/F en PUF, PST, PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁

Fuentes potenciales de dioxinas y furanos

Tal y como quedó descrito en el *Capítulo 1*, las dioxinas y furanos son contaminantes de producción no intencional, que se generan como impurezas en procesos industriales y/o de combustión en los que intervienen compuestos clorados. Se ha descrito la presencia de PCDD/F, fundamentalmente congéneres hexa-, penta- y tetraclorados, en mezclas comerciales de PCB (Kanechlor: KC-500, KC-1000 y KC-600; Takasuga et al., 2005). Sin embargo, considerando que el patrón de congéneres obtenido en este estudio para el aire ambiente se encuentra dominado por congéneres de mayor grado de cloración (Figura 43), la contribución de esta fuente se puede considerar minoritaria.

Los congéneres mayoritarios en este estudio (OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y OCDF) se han relacionado con emisiones de vehículos que funcionan con combustibles fósiles. Independientemente del tipo de vehículo, motor, régimen de operación y combustible (gasolina o gasóleo), los patrones de congéneres de PCDD/F procedentes de vehículos están dominados por la presencia mayoritaria de la OCDD (70 – 90 %; Geueke et al., 1999; Ryan y Gullet, 2000; Gullet y Ryan, 2002; Kim et al., 2003; Chang et al., 2004; Lee et al., 2004; Abad et al., 2007; Li et al., 2014; Rey et al., 2014; Ballschmiter et al., 1986). De esta forma, la menor contribución de este congénere obtenida en este estudio (19 -23 %, media PM₁-PUF) parece reflejar: i) la presencia de otras fuentes de dioxinas y furanos con mayor contribución al TPCDD/F, ii) la posible existencia de fenómenos de degradación, dilución, y/o condensación que acarreen la disminución de los niveles en aire ambiente.

También se debe considerar la existencia de fuentes asociadas a procesos industriales en los que se desarrollen procesos de combustión: recuperación de metales, fundiciones, incineradoras de residuos sólidos urbanos, hospitalarios y cementeras que coincineran residuos entre otros, que puedan contribuir al contenido de TPCDD/F detectado en este estudio (Castells, 2012). Sin embargo, asumiendo que estas instalaciones presentan un nivel de actividad más o menos constante a lo largo del año, no explicarían los niveles máximos cuantificados durante los meses de enero y febrero. Estos valores, si bien estarán condicionados por factores meteorológicos (inversiones térmicas, altas presiones en superficie y tiempo estable) que favorecen la concentración de contaminantes en superficie, reflejan la existencia de fuentes puntuales con alto peso durante los meses más fríos. Considerando este resultado, se pueden identificar a las emisiones asociadas a las calefacciones domésticas como una fuente importante de dioxinas y furanos al aire ambiente.

4.5.-Contenido tóxico e implicaciones para la salud humana

Para evaluar las posibles implicaciones en la salud de las personas (toxicidad) de las concentraciones de contaminantes descritas en los puntos anteriores, se han utilizado los factores de equivalencia tóxica (TEF) revisados en 2005 por la Organización Mundial de la Salud (Van den Berg et al., 2006) para PCDD/F y dlPCB (Anexo II. Tabla 3). Los retardantes de llama no se evalúan mediante el sistema de equivalentes tóxicos, y no tienen asignado ningún TEF, por lo que el estudio de su toxicidad se ha realizado siguiendo otra metodología, que se describe en el apartado 4.5.3. *Implicaciones para la salud humana*. Los estadísticos descriptivos de los niveles de toxicidad (fg-TEQ₀₅/m³) de la concentración total de PCDD/F y dlPCB se recogen en la Tabla 22, donde los datos se presentan por estaciones y de forma agrupada (anual).

Tabla 22. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD, (mediana), mínimo – máximo (fg-TEQ₀₅/m³) y frecuencia de cuantificación) de los datos de contenido tóxico en la concentración total de dioxinas, furanos y policlorobifenilos similares a dioxinas (CAV, PUF+PST)

	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
TPCDD	12,9 $\pm$ 4,08 (12,3)	3,13 $\pm$ 0,90 (3,44)	4,48 $\pm$ 3,21 (3,13)	2,20 $\pm$ 0,74 (1,78)	5,51 $\pm$ 4,77 (3,28)
	9,16 - 17,3 3/3	2,12 - 3,84 3/3	2,71 - 10,2 5/5	1,76 - 3,06 3/3	1,76 - 17,3 14/14
TPCDF	14,3 $\pm$ 2,86 (15,0)	2,46 $\pm$ 0,52 (2,64)	2,04 $\pm$ 1,13 (2,32)	4,42 $\pm$ 1,93 (4,68)	5,27 $\pm$ 5,20 (2,77)
	11,2 - 16,8 3/3	1,88 - 2,87 3/3	0,69 - 3,43 5/5	2,36 - 6,20 3/3	0,69 - 16,8 14/14
TPCDD/F	27,2 $\pm$ 5,93 (24,1)	5,60 $\pm$ 0,55 (5,72)	6,53 $\pm$ 3,66 (5,80)	6,61 $\pm$ 2,56 (6,44)	10,8 $\pm$ 9,48 (6,26)
	23,4 - 34,0 3/3	4,99 - 6,08 3/3	3,40 - 12,5 5/5	4,14 - 9,26 3/3	3,40 - 34,0 14/14
TnoPCB	3,55 $\pm$ 1,14 (3,52)	11,1 $\pm$ 2,17 (12,0)	17,1 $\pm$ 4,67 (17,6)		11,0 $\pm$ 6,40 (10,5)
	2,42 - 4,69 3/3	8,58 - 12,6 3/3	10,5 - 22,6 5/5	5,03 - 8,49 2/2	2,42 - 22,6 13/13
TmoPCB	1,08 $\pm$ 0,53 (0,88)	4,67 $\pm$ 0,17 (4,76)	4,26 $\pm$ 2,48 (3,59)		3,25 $\pm$ 2,21 (3,30)
	0,67 - 1,68 3/3	4,47 - 4,77 3/3	1,67 - 7,58 5/5	0,39 - 3,30 2/2	0,39 - 7,58 13/13
TdIPCB	4,62 $\pm$ 1,65 (4,40)	15,7 $\pm$ 2,06 (16,7)	21,3 $\pm$ 6,40 (21,2)		14,2 $\pm$ 8,15 (13,4)
	3,09 - 6,37 3/3	13,4 - 17,1 3/3	12,2 - 30,2 5/5	5,42 - 11,8 2/2	3,09 - 30,2 13/13
TEQ total ¹	31,8 $\pm$ 4,64 (29,8)	21,3 $\pm$ 1,72 (21,7)	27,8 $\pm$ 8,36 (26,6)	12,4 $\pm$ 3,36 (11,9)	24,0 $\pm$ 8,93 (24,4)
	28,6 - 37,1 3/3	19,4 - 22,8 3/3	15,6 - 37,3 5/5	9,26 - 15,9 3/3	9,26 - 37,3 14/14

¹ TEQ total = TEQ TPCDD/F + TEQ TdlPCB

Los niveles de toxicidad atribuibles a los dlPCB fueron mayores (68 % del TEQ total) que los referidos a las dioxinas y los furanos, a pesar de ser estos últimos más tóxicos de forma individual (ver Anexo II. Tabla 3). Este resultado se debe por un lado a que las dioxinas y furanos presentaron concentraciones más bajas que los dlPCB en la zona de estudio, y por otro al hecho de que los congéneres más tóxicos de PCDD/F (TCDD y PeCDD) se encontraron en la mayoría de las muestras por debajo de los límites de cuantificación, no contribuyendo apenas al TEQ total. Justo lo contrario de lo que ocurrió en el caso de los dlPCB, donde el congénere más tóxico (PCB-126) se detectó en todas las muestras analizadas. A continuación se discute con mayor detalle el contenido tóxico de PCDD/F y dlPCB en las muestras, y se realiza una evaluación del riesgo para la salud de PCDD/F, dlPCB y retardantes de llama, en base a los resultados obtenidos.

4.5.1.- Contenido tóxico de dioxinas y furanos

Los niveles de toxicidad de TPCDD/F obtenidos en este estudio (3,40 – 34,0 fg-TEQ₀₅/m³, min – max, Tabla 22) se corresponden con los de zonas remotas o rurales, según la clasificación realizada por Lohmann y Jones (zona remota < 10 fg-TEQ/m³, zona rural entre 20-50 fg TEQ/m³; Lohmann y Jones, 1998). Estos niveles de TEQ son similares a los obtenidos en otros estudios, como los realizados en Cataluña (8 – 28 fg I- TEQ/m³, min – max, Abad et al., 2007; 10 – 48 fg-TEQ/m³, Díaz-Ferrero et al., 2013) o Italia (3 - 5 fg-WHO₉₈-TEQ/m³; Menichini et al., 2007) e inferiores a los descritos en estaciones de fondo urbano de Grecia (42 fg-WHO₉₈-TEQ/m³; media, Mandalakis et al., 2002) o China (7,3 – 154 fg-WHO₉₈-TEQ/m³, Choi et al., 2008). La contribución media de la dioxinas y los furanos al TEQ del TPDD/F resultó muy similar (49 y 51%, TPCDF y TPCDD; ver Figura 52).

Figura 52. Diagramas de cajas y bigotes de los niveles de toxicidad en la concentración total ($fg\text{-}TEQ_{05}/m^3$; PUF+PST) de TPCDD, TPCDF y TPCDD/F por estación y anual

Como era de esperar, mayores concentraciones totales de TPCDD/F obtenidas en los muestreos realizados en invierno (Figura 44) reprodujeron este comportamiento al transformarse en contenido tóxico (Figura 52) (pruebas de la mediana de Mood y de Kruskal-Wallis, $p < 0,05$). De manera similar, si los niveles de concentración de dioxinas, furanos y la suma de ambos disminuían con la temperatura, velocidad del viento y radiación solar, y crecían con la humedad relativa y la presión (ver Anexo III. Tabla 1), estas relaciones se mantuvieron en el caso del contenido tóxico de los furanos, disminuyeron para el sumatorio (TPCDD/F) y desaparecieron para el total de dioxinas (Anexo VII. Tabla 1).

Considerando que los TEF varían en órdenes de magnitud para los distintos congéneres de PCDD/F (Anexo II. Tabla 3), no es de extrañar que se produzca una variación importante entre el patrón de concentración (Figura 48) y el de toxicidad (Figura 53). En el patrón de toxicidad los congéneres 1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,7,8-TCDD, 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TCDF y 2,3,4,6,7,8-HxCDF resultaron los mayoritarios (74 % TEQ TPCDD/F). Los tres primeros presentan los mayores TEF (1/1/0,3 respectivamente, frente a valores $\leq 0,1$ para el resto de congéneres; Van den Berg et al., 2006). Conviene resaltar en este punto que la contribución de las dos primeras dioxinas (1,2,3,7,8-PeCDD y 2,3,7,8-TCDD; 44 % del TEQ TPCDD/F) es prácticamente atribuible a los límites de detección, ya que la frecuencia de cuantificación resultó mínima (4/14: 1,2,3,7,8-PeCDD) o incluso nula (0/14; 2,3,7,8-TCDD) para estos congéneres. Según la norma UNE-EN 1948-3:2007, en el caso de que la concentración de algún congénere resulte inferior a los límites de cuantificación se deben

utilizar los LOD para el cálculo del TEQ. Por este motivo se ha decidido incluir estos compuestos en el patrón de toxicidad ya que, tal y como ocurre en este estudio, su contribución puede resultar mayoritaria y, por tanto, su exclusión imposibilita una discusión lógica del perfil obtenido. Si no se consideran estos dos congénere el perfil pasa a estar dominado por el 2,3,4,7,8-PeCDF, resultado similar al obtenido en otros estudios realizados en ambiente urbano (Lohmann y Jones, 1998; Raun et al., 2005; Bakoglu et al., 2005; Abad et al., 2007; Coutinho et al., 2007; Li et al., 2008; Martínez et al., 2010; Saral et al., 2015). Este congénere se relaciona con emisiones de vehículos (Deng et al., 2011), identificándose estas como fuentes potenciales de los niveles de PCDD/F en aire cuantificados en este estudio.

Figura 53. Contribución anual y estacional media (%) de los congénere de PCDD/F a la toxicidad de la concentración total (PUF+PST)

Además de evaluar la toxicidad total de estas familias de contaminantes se analizó la contribución anual (Figura 54) y estacional (Figura 55) de los 17 congénere tóxicos en las distintas matrices analizadas. El patrón anual obtenido en la materia particulada apenas varía en los distintos tamaños de partícula, mientras que en los PUF se observó una mayor contribución del 2,3,7,8-TCDF (12 %) en relación a los filtros de partículas (≤ 4 %).

Solo se detectaron variaciones estacionales significativas en el patrón de toxicidad de la fase particulada (Figura 55). Las muestras obtenidas en otoño para todos los tamaños de materia particulada mostraron un incremento significativo de la contribución a la toxicidad del 2,3,4,7,8-PeCDF (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$). Este congénere no solo es el furano más

tóxico (Anexo II. Tabla 3), sino también el mayoritario entre los que presentaron mayor frecuencia de cuantificación. El 2,3,4,7,8-PeCDF mostró correlaciones negativas de sus niveles tóxicos en PST con la radiación solar ($r = -0,706$; $p < 0,01$) y la temperatura ($r = -0,623$; $p < 0,05$), y positivas con la humedad relativa y la presión ($r = 0,760$ y $0,655$; $p < 0,01$), que se traducen en niveles de toxicidad más altos durante los meses más fríos (otoño e invierno).

PUF: 1,2,3,7,8-PeCDD (30 %) > 2,3,7,8-TCDD (26 %) > 2,3,4,7,8-PeCDF $\approx$ 2,3,7,8-TCDF (12 %) > Resto (≤ 3 %)

PST: 1,2,3,7,8-PeCDD (22 %) > 2,3,4,7,8-PeCDF (20 %) > 2,3,7,8-TCDD (14 %) > 2,3,4,6,7,8-HxCDF (10 %) > 1,2,3,6,7,8-HxCDF (7 %) > 1,2,3,4,7,8-HxCDF (6 %) > 2,3,7,8-TCDF (4 %) > Resto (≤ 3 %)

PM₁₀: 1,2,3,7,8-PeCDD (26 %) > 2,3,4,7,8-PeCDF (17 %) > 2,3,7,8-TCDD (15 %) > 2,3,4,6,7,8-HxCDF (9 %) > 1,2,3,6,7,8-HxCDF $\approx$ 1,2,3,4,7,8-HxCDF (6 %) > 1,2,3,7,8,9-HxCDF (4 %) > Resto (≤ 3 %)

PM_{2,5}: 1,2,3,7,8-PeCDD (25 %) > 2,3,4,7,8-PeCDF (19 %) > 2,3,7,8-TCDD (13 %) > 2,3,4,6,7,8-HxCDF (8 %) > 1,2,3,6,7,8-HxCDF $\approx$ 1,2,3,4,7,8-HxCDF $\approx$ 1,2,3,7,8,9-HxCDF (6 %) > 2,3,7,8-TCDF (4 %) > Resto (≤ 3 %)

PM₁: 1,2,3,7,8-PeCDD (28 %) > 2,3,4,7,8-PeCDF (18 %) > 2,3,7,8-TCDD (15 %) > 2,3,4,6,7,8-HxCDF (7 %) > 2,3,7,8-TCDF (6 %) > 1,2,3,6,7,8-HxCDF (5 %) > 1,2,3,4,7,8-HxCDF $\approx$ 1,2,3,7,8,9-HxCDF (4 %) > Resto (≤ 3 %)

Figura 54. Contribución anual media (%) al contenido tóxico de los congéneres de PCDD/F en PUF, PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁

Figura 55. Contribución estacional y anual media (%) de los congéneres de PCDD/F a la toxicidad en PUF, PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁

Los principales estadísticos de la toxicidad de dioxinas y furanos en cada matriz se muestran en un diagrama de cajas y bigotes en la Figura 56. De manera complementaria, los

resultados de toxicidad (descriptivos) agrupados para las distintas estaciones se incluyen en el Anexo VII. Tabla 2 y Anexo VII. Tabla 3.

Figura 56. Diagramas de cajas y bigotes de la toxicidad ($WHO_{05}\text{-TEQ}$, fg/m^3) de TPCDD y TPCDF en PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1

Aunque en un primer momento los niveles de toxicidad de TPCDF en la fase particulada podrían parecer superiores a los obtenidos en la fase gas, esta diferencia carece de significación estadística, obteniéndose también niveles de toxicidad para el sumatorio de dioxinas y furanos muy similares en la fase gaseosa ($2,96 \text{ fg-TEQ}_{05}/\text{m}^3$, mediana) y la fase particulada ($3,00 \text{ fg-TEQ}_{05}/\text{m}^3$). Tampoco se obtuvieron diferencias significativas entre los niveles de toxicidad de los distintos tamaños de materia particulada considerados. No se observó un aumento de la toxicidad al aumentar el tamaño de partícula (Kruskal-Wallis y prueba de medianas de Mood, $p > 0,1$), siendo por tanto esta principalmente atribuible a las de menor tamaño (PM_1).

Tal y como se muestra en la Figura 56, los muestreos realizados en invierno (MA1, MA2 y MA3) arrojan valores atípicos moderados y extremos tanto en el PUF como en PST, a los que se une la muestra de PM_1 obtenida en el muestreo de otoño (MA14). Todos los resultados obtenidos muestran un aumento de toxicidad en los meses de invierno y otoño, hecho que se puede relacionar sin duda con fuentes típicas y casi exclusivas de esta época del año (principalmente calefacciones domésticas) y otras como emisiones de vehículos y procesos industriales (incineración de residuos y reciclaje de metales, entre otros) que se ven maximizadas por fenómenos meteorológicos (inversiones térmicas o bajas velocidades del viento) muy comunes durante estos meses.

4.5.2.- Contenido tóxico de policlorobifenilos similares a dioxinas

Los niveles de toxicidad atribuibles a dlPCB ($3,09 - 30,2 \text{ fg-TEQ}_{05}/\text{m}^3$, min-max anual, Tabla 22) en este estudio son comparables a otros descritos para localizaciones urbanas y urbano-industriales de Cataluña ($9,66 - 14,8$ y $20,5 - 26,8 \text{ fg-TEQ}_{05}/\text{m}^3$, zona urbana e industrial, respectivamente; Martínez et al., 2010), Italia ($4 - 30 \text{ fg-TEQ}_{05}/\text{m}^3$; Colombo et al., 2013), Corea ($8 - 49 \text{ fg-TEQ}_{05}/\text{m}^3$; Kim et al., 2007, 2011) e incluso China ($13,1 \text{ fg-TEQ}_{98}/\text{m}^3$, media; Choi et al., 2008).

Al contrario de lo que ocurría en el caso de la concentración, la contribución al perfil de toxicidad de los PCB mono orto sustituidos (23 % TmoPCB) resultó inferior a la atribuible a los PCB más planos (77% TnoPCB). Este resultado se debe a que la mayoría de los congéneres coplanares tienen TEF más altos, especialmente el PCB-126 ($\text{TEF}_{126} = 0,1$ frente a $\text{TEF}_{\text{moPCB}} = 0,00003$, Van den Berg et al., 2006).

Los niveles de toxicidad del TnoPCB en primavera y verano ($12,0 / 17,6 \text{ fg-TEQ}_{05}/\text{m}^3$, medianas; Tabla 22) fueron significativamente mayores (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$; Figura 57) que los obtenidos en invierno y otoño ($3,52 / 8,61 \text{ fg-TEQ}_{05}/\text{m}^3$), presentando estos correlaciones positivas con la temperatura, radiación solar y velocidad del viento ($r > 0,717$, $p < 0,01$; Anexo VII. Tabla 1), y negativas con la humedad relativa y presión atmosférica ($r = -0,918 / -0,594$; $p < 0,01 / 0,05$; respectivamente).

Figura 57. Diagramas de cajas y bigotes de los niveles de toxicidad en la concentración total ($\text{fg-TEQ}_{05}/\text{m}^3$; PUF+PST) de TnoPCB, TmoPCB y TdlPCB por estación

La toxicidad de dlPCB en cada una de las matrices analizadas se recoge en el Anexo VII. Tabla 4 y 5, resumiéndose sus estadísticos descriptivos en la Figura 58. Como se puede observar, los PCB están mayoritariamente asociados a la fase gas, obteniéndose niveles relativos al contenido tóxico (TnoPCB y TmoPCB) mucho mayores (Kruskal-Wallis, $p < 0,00001$; Figura 58) en los PUF que en los filtros de materia particulada (9,95 - 0,69 / 3,23 - 0,07 fg-TEQ₀₅/m³, medianas de PUF-PST, respectivamente). Los niveles medidos en el presente estudio en los PUF (3,09 – 30,2 fg-TEQ₀₅/m³, min - max) son similares a los observados en zonas urbano-industriales de Corea (10 - 25 fg-TEQ₀₅/m³; Kim et al., 2011), superiores a los reportados en Roma (0,66 - 7,28 fg-TEQ/m³, min – max, Menichini et al., 2007) y órdenes de magnitud inferiores a los medidos en India (pg-TEQ/m³; Chakraborty et al.; 2013). En lo que se refiere a la materia particulada, no se detectaron diferencias estadísticamente significativas (ANOVA y Kruskal-Wallis, $p > 0,05$; Figura 58) entre los tamaños evaluados lo que indica que, al igual que ocurría con las dioxinas y los furanos, el contenido tóxico de dlPCB de la fase particulada se debe principalmente a las partículas más pequeñas (PM₁).

Figura 58. Diagramas de cajas y bigotes para la toxicidad (WHO₀₅-TEQ, fg/m³) de TnoPCB y TmoPCB en PUF, PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁

El patrón de toxicidad no varió a lo largo del año, resultando en todos los casos el congénere PCB-126 muy mayoritario, seguido en menor medida del PCB-118 y PCB105 (Figura 59). Este resultado es común en la mayoría de muestras ambientales, incluyendo aire ambiente (Kerst et al., 2003a, b; Choi et al., 2008; Li et al., 2010; Martínez et al., 2010; Kim et al., 2011). Por su parte, según Alcock y colaboradores, el PCB-118 con origen en las

mezclas de Aroclor se ha descrito como una de las principales fuentes de exposición humana en términos de TEQ (Alcock et al., 1998), observándose un predominio de este congénere en el aire del interior de edificios (Takasuga et al., 2005, Heinzow et al., 2007).

PCB-126 (76 %) > PCB-118 (16 %) > PCB-105 (4 %) > Resto (≤ 1 %)

Figura 59. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de dlPCB a la toxicidad de la concentración total (PUF+PST)

En la Figura 60 se muestran las contribuciones a cada matriz estudiada. La principal diferencia entre fase gas y materia particulada se observó en el PCB-169. Este congénere es el que presenta mayor grado de cloración (hexa-CB) de los 4 mayoritarios, y por tanto resulta lógico que su contribución en los filtros (5 %, media PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁) sea mayor que la obtenida en la fase gas (<1 % PUF). Este resultado también se observa en el patrón total estacional (Figura 59), aumentando la contribución de este congénere durante el invierno donde el peso del patrón del PUF disminuye. Durante el verano la contribución al TEQ del congénere PCB-126 disminuyó en la fase particulada, aumentando ligeramente en la fase gas (Figura 61). Estas variaciones se reflejaron igualmente en las concentraciones, a consecuencia probablemente de fenómenos de desorción, ya que este congénere manifestó una correlación muy significativa con la temperatura y la radiación solar en fase gas ($r = 0,846 / 0,803$ respectivamente, $p < 0,001$) y negativa con la radiación solar en PM₁ ($r = -0,732$, $p < 0,05$).

PUF: PCB-126 (75 %) > PCB-118 (17 %) > PCB-105 (4 %) > Resto ($\leq 1\%$)

PST: PCB-126 (86 %) > PCB-169, PCB-118 (5 %) > PCB-105 (2 %) > Resto ($\leq 1\%$)

PM₁₀: PCB-126 (85 %) > PCB-118 (6 %) > PCB-169 (4 %) > PCB-105 (3 %) > Resto ($\leq 1\%$)

PM_{2.5}: PCB-126 (90 %) > PCB-118 (4 %) $\approx$ PCB-169 (3 %) > PCB-105 (2 %) > Resto ($\leq 1\%$)

PM₁: PCB-126 (86 %) > PCB-118 (6 %) > PCB-169 (4 %) > PCB-105 (2 %) > Resto ($\leq 1\%$)

Figura 60. Contribución anual media (%) al contenido tóxico de los congéneres de dlPCB en PUF, PST, PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁

Figura 61. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de dlPCB en PUF, PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁

4.5.3.- Implicaciones para la salud humana

Dioxinas, furanos y PCB similares a dioxinas

Los niveles de toxicidad total (fg-TEQ₀₅/m³; PUF+TSP) de PCDD/F y dlPCB se utilizaron además para evaluar el riesgo para la salud asociado a la inhalación de estos compuestos, tal y como se describen Aries et al., 2008 y Li et al., 2014. La entrada diaria de PCDD/F y dlPCB a través de la respiración de aire ambiente se estimó mediante la dosis diaria por inhalación (*DID*, pg-TEQ₀₅/kg día, Ec 9), en la que *C* (pg-TEQ₀₅/m³) es la concentración tóxica en aire ambiente de PCDD/Fs y dlPCB, *IR* es la tasa de inhalación diaria promedio (1,3 m³/h, US EPA, 1997), *ET* es el tiempo de exposición promedio (*ET* = 24 h/día, el peor escenario posible), *BW* es el peso corporal medio (70 Kg para un adulto), y se asumió un factor de absorción (*A*) del 100 % de la cantidad inhalada.

$$DID = \frac{(C \times IR \times A \times ET)}{BW} \quad (Ec\ 9)$$

Los resultados obtenidos variaron entre 0,004 y 0,02 pg-TEQ₀₅/kg día, situándose entre dos y tres órdenes de magnitud inferiores a la ingesta diaria tolerable (TDI) recomendada de 1-4 pg-WHO-TEQ/kg día (incluidos PCDD/F y 12 dlPCB) propuesta por el Centro Europeo de la OMS para el Medio Ambiente y la Salud (WHO, 1998), y de 2 pg-OMS-TEQ/kg día recomendada por el Comité del Reino Unido sobre la Toxicidad de Productos Químicos en alimentos, productos de consumo y medio ambiente (COT, 2001). Estas dosis de inhalación diarias son similares a las reportadas en zonas de fondo (0,002 pg I-TEQ/Kg día) y áreas residenciales (0,02 – 0,03 pg I-TEQ/Kg día) en Tianjing, China (Ding et al., 2013) e inferiores a las encontradas en estudios de exposición ocupacional. Li et al. calcularon una dosis de inhalación diaria entre 0,113 – 0,227 y 0,099 – 0,199 pg I-TEQ/kg día para mujeres y hombres, respectivamente, en zonas de aparcamiento de vehículos en China (Li et al., 2014). En el Reino Unido, Aries et al. estimaron la inhalación diaria de los trabajadores de una planta de fabricación de acero con horno de arco eléctrico. Las dosis diarias por inhalación para los trabajadores de la fundición variaron entre 0,15 – 0,41 pg-TEQ/kg día, mientras que en una sala de control midieron 0,06 pg-TEQ/kg día (Aries et al., 2008).

Además de la ingesta diaria por inhalación, en este estudio también se estimó el riesgo de cáncer (para un promedio de 70 años, considerando el peor escenario posible) a partir de la dosis diaria por inhalación y el factor de potencia de cáncer establecido para el congénere más tóxico considerado (2,3,7, 8-TCDD, $1,3 \times 10^{-5}$ kg día/mg). Los valores obtenidos se encontraron en un intervalo bajo ($5,4 \times 10^{-7} - 2,2 \times 10^{-6}$), en comparación con el rango considerado como aceptable ($1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$) por la Agencia de Protección Ambiental de los EEUU (US EPA, 1997). Estos valores se traducen en un riesgo de entre 0,5 y 2 casos de cáncer por millón de personas (debido a inhalación de PCDD/F y dIPCB) en el área estudiada, que como cabría esperar es mucho menor que el descrito en estudios ocupacionales en Guangzhou, China (de 12 a 21 casos de cáncer por cada millón de personas, Li et al., 2014).

Retardantes de llama halogenados

Respecto a los retardantes de llama, se evaluó el riesgo para la salud humana resultante de la inhalación de PBDE y DP en la zona de estudio. La baja frecuencia de cuantificación del resto de retardantes de llama estudiados no permitió establecer sus implicaciones para la salud. Se adoptó el modelo de la Comisión Internacional de Protección Radiológica (ICRP, 1995), para evaluar las eficiencias y flujos de deposición en el aparato respiratorio de los contaminantes inhalados, según lo descrito por Lyu et al. (2015). Para ello se calcularon las eficacias de deposición de partículas (DE) en tres regiones respiratorias: fosas nasales, faringe y laringe (DE_{HA} ; Ec 10), área traqueo-bronquial (DE_{TB} ; Ec 11) y alveolos (DE_{AR} ; Ec 12). Las ecuaciones utilizadas para calcular la deposición se muestran a continuación, siendo D_p el diámetro de partícula e IF la fracción inhalable de partículas en suspensión (Ec 13).

$$DE_{HA} = IF \times \left[\frac{1}{1 + e^{-6.84 + 1.183 \ln D_p}} + \frac{1}{1 + e^{0.924 - 1.185 \ln D_p}} \right] \quad (Ec\ 10)$$

$$DE_{TB} = \left(\frac{3.52 \times 10^{-13}}{D_p} \right) \times \left[e^{-2.34(\ln D_p + 3.40)^2} + 63.9 \times e^{-0.819(\ln D_p - 1.61)^2} \right] \quad (Ec\ 11)$$

$$DE_{AR} = \left(\frac{0.0155}{D_p} \right) \times \left[e^{-0.416(\ln D_p + 2.84)^2} + 19.11 \times e^{-0.482(\ln D_p - 1.362)^2} \right] \quad (Ec\ 12)$$

$$IF = 1 - \frac{\left(1 - \frac{1}{1 + 7.6D_p^{2.8} \times 10^{-4}}\right)}{2} \quad (Ec 13)$$

Posteriormente se calculó el flujo de deposición (DF ; pg/h) de las partículas inhaladas (Ec 14), donde C_i es la concentración de cada contaminante en el material particulado para cada fracción de tamaño de partícula considerada (i), DE_i es la eficiencia de deposición de partículas en cada región del sistema respiratorio para cada Dp_i (diámetro promedio de cada fracción de tamaño de partícula, μm), y V es la frecuencia respiratoria (asumiendo 0,45 m³/h; Zhang et al., 2012).

$$DF = \sum (DE_i \times C_i) \times V \quad (Ec 14)$$

Por último, se estimó un coeficiente de riesgo (HQ ; Ec 15), donde DI es la ingesta diaria (pg/día; Ec 16), BW es el peso corporal medio de un adulto (60 kg), y RfD es la dosis de referencia oral establecida por la Agencia de Medio Ambiente de Estados Unidos para PBDE y DP (pg/kg BW día) (US EPA, 2014, 2010, 2008a, 2008b, 2008c; ATSDR, 2004; Wang et al., 2013). DI se calculó mediante la ecuación 16, donde ET es el tiempo de exposición promedio (h/día), para lo cual se asumió un valor conservador de 24 h/día.

$$HQ = DI(BW \times RfD) \quad (Ec 15)$$

$$DI = DF \times ET \quad (Ec 16)$$

La evaluación de riesgos se llevó a cabo para dos intervalos de partículas (una fracción más gruesa y otra más fina): (i) aquellas partículas entre PM_{2,5} y PM₁₀ (D_p promedio de 6,5 μm , considerado como la fracción gruesa en este estudio) y (ii) de PM₁ a PM_{2,5} (D_p promedio de 1,75 μm , considerado como la fracción fina).

El flujo total de deposición (TDF) para PBDE fue 2,29 pg/h (Tabla 23 y Tabla 24), un orden de magnitud menor que el descrito por Lyu et al. (2015) en Shanghai, China (26,8 pg/h). Este resultado está claramente influenciado por las concentraciones más altas de PBDE descritas en el material particulado en suspensión en la ciudad china (86,6 y 30,6 - 141 pg/m³; promedio, mínimo – máximo, $\sum_{13}$ PBDE), en comparación con el presente estudio (13,7 $\pm$ 9,30 y 3,24 – 33,9 pg/m³; $\sum_{33}$ PBDE en PST). La deposición de TPBDE en el tracto respiratorio se observó principalmente en la zona primaria (fosas nasales, faringe y laringe;

2,16 pg/h, 94% de *TDF*), seguida de la zona traqueo-bronquial (0,12 pg/h, 5% de *TDF*) y la región alveolar (0,01 pg/h; 1%). La deposición de PBDE asociados a partículas gruesas fue mayor en la región nasal, faringe y laringe (1,61/0,55 pg/h; DF_{HA} , para fracción gruesa/fina, respectivamente), mientras que la deposición de PBDE ligados a las partículas finas presentó mayor penetración en la región alveolar (0,004/0,01 pg/h; DF_{AR} , para fracción gruesa/fina). El Dechlorane Plus mostró un *TDF* de 0,29 pg/h (0,19 pg/h, partículas gruesas; 0,10 pg/h, partículas finas). El flujo de deposición en la zona nasal, faringe y laringe constituyó el 94% del *TDF*, la región traqueo-bronquial presentó un 5,5% y la región alveolar un 0,5%. Teniendo en cuenta que las partículas finas pueden penetrar más profundamente en el sistema respiratorio (región alveolar), en comparación con las partículas gruesas, se espera que los PBDE y el DP unidos a partículas de menor tamaño representen un mayor riesgo para la salud humana.

Los coeficientes de riesgo totales para TPBDE y TDP fueron $6,3 \times 10^{-7}$ y $1,1 \times 10^{-8}$, muy inferiores a 1 (valor de referencia recomendado por la Agencia de Protección Ambiental de EEUU), lo que refleja un bajo riesgo de cáncer por la inhalación de estos compuestos en la zona de muestreo.

Tabla 23. Flujos de deposición (*DF*; pg/h) y coeficientes de riesgo (*HQ*) obtenidos para las partículas entre $PM_{2,5}$ y PM_{10}

Compuesto	C_i (pg/m ³)	DF_{HA} (pg/h)	DF_{TB} (pg/h)	DF_{AR} (pg/h)	DF_{total} (pg/h)	RfD^a (pg/kg día)	<i>HQ</i>
BDE-209	3,63	1,4	0,06	3,6E-03	1,49	7E+06	9E-08
BDE-206	0,16	0,06	2,5E-03	1,96	2,03	5E+06	2E-07
BDE-207	0,26	0,10	4,0E-03	2,6E-04	0,11	5E+06	8E-09
BDE-208	0,05	0,02	8,3E-04	5,3E-05	0,02	5E+06	2E-09
BDE-197	0,03	0,01	4,4E-04	2,8E-05	0,01	3E+06	2E-09
BDE-171	2,1E-03	8,2E-04	3,2E-05	2,1E-06	8,5E-04	2E+05	2E-09
BDE-180	2,5E-03	1,0E-03	3,9E-05	2,5E-06	1,0E-03	2E+05	2E-09
BDE-191	0,01	3,1E-03	1,2E-04	7,9E-06	3,2E-03	2E+05	6E-09
BDE-183	0,01	4,8E-03	1,9E-04	1,2E-05	0,01	2E+05	1E-08
BDE-184	1,1E-05	4,2E-06	1,7E-07	1,1E-08	4,4E-06	2E+05	9E-12
BDE-85	0,01	2,1E-03	8,4E-05	5,4E-06	2,2E-03	1E+05	9E-09
BDE-119	3,2E-03	1,3E-03	5,0E-05	3,2E-06	1,3E-03	1E+05	5E-09
BDE-100	4,2E-04	1,6E-04	6,5E-06	4,2E-07	1,7E-04	1E+05	7E-10
BDE-47	4,3E-03	1,7E-03	6,8E-05	4,4E-06	1,8E-03	1E+05	7E-09
TPBDE	4,10	1,61	0,06	4,1E-03	1,68	1E+06	3,0E-07
TDP	0,45	0,18	0,01	0,00	0,19	1,E+07	7,E-09

^a(US EPA, 2014, 2010, 2008a, 2008b, 2008c, 2004; Wang et al., 2013)

Tabla 24. Flujos de deposición (DF; pg/h) y coeficientes de riesgo (HQ) obtenidos para las partículas entre PM_{10} y $PM_{2,5}$

Compuesto	C _i (pg/m ³)	DF _{HA} (pg/h)	DF _{TB} (pg/h)	DF _{AR} (pg/h)	DF total (pg/h)	RfD ^a (pg/kg día)	HQ
BDE-209	1,15	0,28	0,03	3,4E-03	0,31	7E+06	1,7E-08
BDE-206	0,13	0,03	3,2E-03	4,0E-04	0,04	5E+06	2,9E-09
BDE-207	0,16	0,04	3,7E-03	4,6E-04	0,04	5E+06	3,3E-09
BDE-208	0,09	0,02	2,1E-03	2,6E-04	0,02	5E+06	1,9E-09
BDE-203	0,15	0,04	3,5E-03	4,4E-04	0,04	3E+06	5,2E-09
BDE-196	0,06	0,01	1,5E-03	1,8E-04	0,02	3E+06	2,2E-09
BDE-197	0,06	0,01	1,3E-03	1,7E-04	0,01	3E+06	2,0E-09
BDE-201	0,08	0,02	1,8E-03	2,3E-04	0,02	3E+06	2,8E-09
BDE-171	4,1E-03	9,9E-04	9,7E-05	1,2E-05	1,1E-03	2E+05	2,2E-09
BDE-180	0,01	1,4E-03	1,4E-04	1,7E-05	1,5E-03	2E+05	3,1E-09
BDE-191	0,01	2,3E-03	2,3E-04	2,9E-05	2,6E-03	2E+05	5,2E-09
BDE-183	0,09	0,02	2,2E-03	2,8E-04	0,03	2E+05	5,0E-08
BDE-184	0,01	3,5E-03	3,5E-04	4,4E-05	3,9E-03	2E+05	7,9E-09
BDE-138	0,01	2,3E-03	2,3E-04	2,9E-05	2,6E-03	2E+05	5,2E-09
BDE-153	0,05	0,01	1,2E-03	1,5E-04	0,01	2E+05	2,7E-08
BDE-154	0,02	0,01	5,4E-04	6,8E-05	0,01	2E+05	1,2E-08
BDE-126	4,5E-03	1,1E-03	1,1E-04	1,3E-05	1,2E-03	1E+05	4,8E-09
BDE-85	0,01	1,7E-03	1,7E-04	2,1E-05	1,9E-03	1E+05	7,5E-09
BDE-99	0,08	0,02	1,9E-03	2,4E-04	0,02	1E+05	8,7E-08
BDE-119	0,01	1,8E-03	1,8E-04	2,3E-05	2,0E-03	1E+05	8,2E-09
BDE-100	0,02	0,01	5,4E-04	6,8E-05	0,01	1E+05	2,4E-08
BDE-77	4,7E-03	1,1E-03	1,1E-04	1,4E-05	1,2E-03	1E+05	4,9E-09
BDE-66	0,01	2,1E-03	2,1E-04	2,6E-05	2,3E-03	1E+05	9,4E-09
BDE-47	0,03	6,6E-03	6,5E-04	8,1E-05	0,01	1E+05	2,9E-08
BDE-17	2,8E-03	6,7E-04	6,6E-05	8,3E-06	7,4E-04	1E+05	3,0E-09
TPBDE	2,28	0,55	0,05	0,01	0,61	1E+06	3,3E-07
TDP	0,36	0,09	0,01	0,00	0,10	1,E+07	4,E-09

^a(US EPA, 2014, 2010, 2008a, 2008b, 2008c, 2004; Wang et al., 2013)

4.6.- Relaciones entre contaminantes

Con objeto de analizar las posibles relaciones entre los distintos contaminantes y las variables meteorológicas, se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP), incluyendo las siguientes variables: temperatura, velocidad del viento, humedad relativa, presión atmosférica, radiación solar y las concentraciones totales (PUF + PST) de TiPCB, TmoPCB, TnoPCB, TPBDE, TDP, TPCDD y TPCDF. Para normalizar las variables se realizó una transformación logarítmica (logaritmo natural) de las mismas.

Los pasos previos al ACP: i) ajuste de las variables a la normalidad con la prueba de Kolmogorov-Smirnov ($p > 0,05$ en todos los casos), ii) test de esfericidad de Bartlett ($p = 0,000$) y iii) estadístico de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) con un valor de 0,662, indican una buena adecuación de la muestra al análisis factorial.

Se obtuvieron tres componentes o factores con autovalor mayor que la unidad. El primero explica el 62 % de la varianza total y los dos siguientes un 12 % y un 10 % (84 % total). Como se presenta en la matriz de factores rotados (Tabla 25), que muestra los pesos de cada componente, los niveles de concentración de las familias (TiPCB, TnoPCB, TmoPCB, TPCDD y TPCDF) que guardan relación con las variables meteorológicas (temperatura, velocidad del viento, humedad relativa, presión atmosférica y radiación solar) se agrupan en el primer componente. En el segundo y tercer componente se incluyen únicamente las concentraciones de TPBDE y TDP, respectivamente. En la Figura 62 se representan los gráficos de dispersión de cada variable referida a cada componente (Figura 62a, c y e) y de cada muestra de acuerdo a su puntuación en cada componente (Figura 62b, d y f).

Tabla 25. Matriz de componentes. Método de extracción por Análisis de Componentes Principales y rotación Varimax con normalización Kaiser

	Componente		
	1	2	3
LogTemp ¹	0,896	0,186	-0,033
LogVV ²	0,862	-0,179	-0,321
LogHR ³	-0,902	-0,292	0,060
LogP ⁴	-0,817	-0,111	-0,344
LogRS ⁵	0,880	-0,109	-0,010
LogTiPCB	0,846	0,086	0,111
LogTmoPCB	0,809	-0,130	0,041
LogTnoPCB	0,905	0,340	-0,101
LogTPBDE	0,027	0,984	-0,023
LogTDP	0,022	-0,042	0,979
LogTPCDD	-0,831	0,379	-0,025
LogTPCDF	-0,855	0,059	-0,103

¹ Temperatura, ² Velocidad del viento, ³ Humedad relativa, ⁴ Presión atmosférica, ⁵ Radiación solar

Figura 62. Resultados obtenidos del ACP. Gráficos de dispersión de cada variable referida a cada componente (a, c, y e) y de cada muestra de acuerdo a su puntuación en cada componente (b, d y f). Las muestras se han etiquetado con el número de muestreo y agrupado de acuerdo a la estación a la que corresponden (invierno, azul; primavera, verde; verano, amarillo; otoño, naranja)

Como se puede apreciar en la Figura 62a, la componente 1 describe el comportamiento de las variables de concentración que se ven influenciadas por los factores meteorológicos. En la parte positiva de la componente 1 se agrupan las concentraciones de TiPCB, TmoPCB y TnoPCB junto con la temperatura, radiación solar y la velocidad del viento (Figura 62a; línea roja continua). Todas estas variables están positivamente correlacionadas (Anexo III. Tabla 1). Por el contrario, en la parte negativa de esta misma componente se asocian las concentraciones de TPCDD y TPCDF, que presenta a su vez correlaciones negativas con temperatura, velocidad del viento y radiación solar, y positivas con la presión atmosférica y humedad relativa (Figura 62a; línea azul continua). Este resultado refleja claramente la evolución estacional distinta de ambas familias (PCDDF y PCB). En los meses de verano y primavera se obtuvieron concentraciones superiores de PCB (muestras agrupadas en la parte positiva de la componente 1 de la Figura 62b, línea roja discontinua). Sin embargo, en el caso de las dioxinas y los furanos se obtuvieron mayores concentraciones durante los muestreos de invierno y otoño (Figura 62b, línea azul discontinua). Este resultado corrobora una vez más, la existencia de distintas fuentes para estas familias, a las que se añaden importantes diferencias en cuanto a su fraccionamiento, PCB y PCDDF mayoritariamente asociados a la fase gaseosa y al material particulado, respectivamente.

La segunda componente se ve únicamente influenciada por el contenido de TPBDE (Tabla 25). Tal y como se puede observar en la Figura 62a, la concentración de estos contaminantes en el aire no se ve influenciada por variables meteorológicas (Anexo III. Tabla 3). Sin embargo la Figura 62b distribuye todas las muestras obtenidas durante el verano y algunas del invierno en la parte positiva de la componente 2. Estos resultados señalan la existencia de fuentes puntuales no estacionales, posiblemente ligadas a la existencia de procesos de movilización de estos contaminantes desde los materiales que los contienen.

Por último las concentraciones de TDP dominan en solitario la componente 3. Al igual que ocurría en el caso de los TPBDE, la presencia de este contaminante no se ve influenciada por variables meteorológicas (Figura 62c y e), distribuyéndose de manera homogénea todas las muestras a lo largo de esta componente (Figura 62d y f).

4.7.-Comparación de resultados obtenidos con muestreadores activos y pasivos

Como se ha mencionado en el Capítulo 3, los captadores pasivos constituyen una metodología más barata y sencilla que los captadores activos, y se plantean como una buena alternativa para el muestreo en sitios remotos o de difícil acceso, ya que no necesitan alimentación eléctrica. Son por tanto una opción a considerar en situaciones en las que utilizar captadores activos sería demasiado complicado o costoso. Sin embargo, aún existen ciertas incógnitas respecto a este tipo de captadores que es necesario despejar. Por un lado, el volumen muestreado debe ser estimado, mientras que con el muestreo activo puede ser medido. Por otro lado, se asume que los captadores pasivos muestrean principalmente la fase gaseosa del aire, aunque se ha comprobado que también recogen parte de la materia particulada (PM) (Colbeck, 2008; Bohlin et al., 2010; Abdalah y Harrad, 2010). No existe aún un consenso acerca de qué proporción de PM queda retenida en el medio pasivo de captación (Holt et al., 2017; Chaemfa et al., 2009b; Bohlin et al., 2010; Klanova et al., 2008), siendo necesarios todavía más estudios para poder determinar el grado de retención de partículas en estos sistemas. Por ello en este apartado se pretende dar respuesta a las siguientes cuestiones:

- ¿Son similares los datos de concentración obtenidos con los dos tipos de captadores?
- ¿Muestrean los captadores pasivos materia particulada? ¿Qué tamaño de partícula preferentemente?
- ¿Se pueden observar las mismas tendencias con los resultados obtenidos con los dos tipos de captadores?

Todos los resultados de concentración obtenidos con los captadores pasivos, así como sus estadísticos descriptivos, se recogen en el Anexo III. Tabla 13 y en la Figura 63. Sin embargo para la comparación de los datos obtenidos con los dos métodos de captación solo se han considerado los compuestos con frecuencia de cuantificación superior al 50% en ambas metodologías (ver Figura 17 y Figura 64).

Figura 63. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración (pg/m^3 ; captadores pasivos) de TPCB, TPBDE, decloranes y TPCDD/F

Figura 64. Frecuencia de cuantificación ($>\text{LOD}/n$ %; MP) para cada contaminante

Al igual que ocurrió con los captadores activos, los TPCB (129 pg/m^3 , 100 %; mediana y porcentaje de detección) resultaron los contaminantes mayoritarios, seguidos de TPBDE ($10,2 \text{ pg/m}^3$ – 100 %), decloranes ($1,19 \text{ pg/m}^3$ – 100 %) y finalmente de TPCDD/F ($0,06 \text{ pg/m}^3$ – 100 %). Dentro de los PCB los TiPCB fueron los mayoritarios con concentraciones 4 veces mayores que los TdiPCB ($103 / 26,6 \text{ pg/m}^3$, respectivamente – 100 %).

$$[\text{TPCB}] > [\text{TPBDE}] > [\text{TDP}] > [\text{TPCDD/F}]$$

4.7.1.- Policlorobifenilos

Las concentraciones de TiPCB obtenidas con los captadores pasivos ($116 \pm 66,1$, (103), $43,4 - 203 \text{ pg/m}^3$, media $\pm$ SD, (mediana), min – max) son similares a otras descritas en localizaciones urbanas de España (68 ± 95 ; de la Torre, 2016), Suecia (120 pg/m^3 ; media; Bohlin et al., 2008) o del resto de Europa (desde 20 hasta 1.700 pg/m^3 , estudio realizado en 22 países, Jaward et al., 2004) con el mismo tipo de muestreadores. Se encontraron diferencias (U de Mann-Whitney; $p < 0,05$; Figura 65) entre los niveles de TiPCB y TmoPCB obtenidos con los dos tipos de captadores, las cuales se deben, como se verá más adelante, a valores máximos obtenidos con los captadores activos durante la primavera y el verano. En la Figura 66 se representan las medianas obtenidas con los captadores activos y pasivos por estaciones y de forma anual. Si bien el perfil de PCB obtenido con ambos muestreadores (TiPCB > TmoPCB > TnoPCB) es similar, resulta interesante observar cómo a medida que aumentan la concentración y la temperatura, las diferencias entre los valores de concentración medidos con los dos tipos de muestreadores se acentúan. No se encontraron diferencias significativas entre los niveles de TnoPCB obtenidos. Sin embargo las concentraciones de TiPCB y TmoPCB descritas a partir de los muestreadores pasivos fueron 3 y 4 veces inferiores a los valores obtenidos mediante captadores activos. Los pocos estudios que han comparado resultados de captadores activos y pasivos, en una misma localización y durante un mismo periodo de tiempo, han concluido que se debe considerar aceptable una diferencia de 2 - 3 veces entre concentraciones obtenidas con captadores activos y pasivos (Gouin et al 2005a; Holt et al 2017).

Si bien el bajo tamaño muestral de los muestreos pasivos ($n=6$) imposibilita claramente el establecimiento de diferencias estacionales a través de la comparación directa de los niveles de concentración (Figura 66), resulta fácil observar cómo las diferencias en los valores de TiPCB y TmoPCB entre los dos muestreadores se maximizan durante la primavera y el verano, de forma que parecen estar influenciadas por la temperatura. Tal y como se ha descrito en el capítulo 3, para la obtención de los volúmenes muestreados con los captadores pasivos se han tenido en cuenta no solo las características del PUF (densidad y volumen), sino también el efecto de la temperatura. Sin embargo, resulta interesante que en un estudio realizado en la República Checa se obtuvo un resultado similar (Holt et al 2017). En este caso los autores achacan este comportamiento al carácter intermitente de la toma de muestras de los captadores activos, con un tiempo de muestreo mucho menor frente a una medida continua y promediada de los captadores pasivos. Otros investigadores achacan estas diferencias a la

influencia de la dirección del viento y la procedencia de las masas de aire muestreadas con ambos tipos de captadores. Gouin et al. llegaron a identificar grandes discrepancias entre los resultados de PUF y CAV (960 pg/m^3 PAS vs 3.100 pg/m^3 CAV, concentraciones obtenidas en verano en Chicago; Gouin et al., 2005a) al estudiar la procedencia de las masas de aire que pudieron afectar a cada tipo de captador. Estos resultados ponen de manifiesto la característica ponderada de las concentraciones obtenidas mediante la captación pasiva y la necesidad de considerar la influencia de las variables meteorológicas en cada uno de los métodos de captación.

Figura 65. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración (pg/m^3) de TiPCB, TmoPCB y TnoPCB obtenida con captadores de alto volumen (PUF+PST) y captadores pasivos

Figura 66. Medianas de concentración (pg/m³) de TnoPCB, TmoPCB y TiPCB en captadores pasivos y activos (MP = Muestreo Pasivo; MA = Muestreo Activo)

El patrón de iPCB obtenido con los captadores pasivos (Figura 67) resultó similar al descrito en el PUF de los muestreos activos (Figura 26). Los congéneres mayoritarios fueron el PCB-101 (30-35 %; MP-MA) y el PCB-52 (27-30 %), seguidos del PCB-138 (16-14 %), PCB-153 (12-14 %), PCB-28 (11-5 %) y finalmente del PCB-180 (4-2%), no obteniéndose en

ninguno de los dos casos variaciones estacionales. Esta correlación de resultados se mantuvo en el patrón de dIPCB obtenido con los dos captadores (ver Figura 32 y Figura 68). El PCB-118 resultó el congénere mayoritario (63-70 % MP-MA) seguido del PCB-105 (20-18 %).

Figura 67. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de iPCB (captadores pasivos)

Figura 68. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de dlPCB (captadores pasivos)

4.7.2.- Retardantes de llama halogenados

Las concentraciones de TPBDE obtenidas con los captadores pasivos ($11,5 \pm 4,92$ (10,2), $5,34 - 20,8$ pg/m^3 ; media $\pm$ SD (mediana), min – max) son similares a otras descritas en localizaciones urbanas de España (16 ± 27 (10) pg/m^3 , de la Torre et al., 2016). Estos niveles se encuentran entre los observados en otras localizaciones de Europa ($0,5 - 250$ pg/m^3), con una gran variabilidad en función de la localización (Jaward et al. 2004). Son similares también a los medidos en la estación meteorológica de Hazelrigg (zona semi-rural cerca de Lancaster, Reino Unido; $3,4 - 9$ pg/m^3 , min – max; Chaemfa et al., 2009c). En otros lugares se han detectado en mayores concentraciones, como en Chicago y Toronto ($< 3 - 70$ pg/m^3 , Harner et al., 2004; Gouin et al., 2005b), Pakistán ($8,2 - 120$ pg/m^3 , min – max, Syed et al., 2013) y Kuwait ($2,5 - 139$ pg/m^3 , Gevaio et al., 2006).

La Figura 69 representa los valores obtenidos con los captadores pasivos y activos (medianas de concentración). Para evaluar la presencia de material particulado en el PAS, se han incluido las concentraciones resultado de sumar los niveles de contaminantes en el PUF del activo más el nivel cuantificado en los distintos tamaños de partícula. Tal y como se puede observar, las concentraciones anuales de TPBDE y BDE-209 obtenidas en el PAS son similares (U de Mann-Whitney; $p > 0,05$; Figura 70) a las obtenidas en el PUF+PST y PUF- PM_{10} . En el análisis del fraccionamiento llevado a cabo en el punto 4.3.1 de este documento se concluyó que el congénere decabromado se presenta mayoritariamente en las partículas mayores a $\text{PM}_{2,5}$, por tanto este resultado evidencia la existencia de partículas ($> \text{PM}_{2,5}$) en el PAS. Por su parte, los niveles de BDE-99 y BDE-47, cuyo fraccionamiento se ve desplazado hacia el PUF y las partículas más pequeñas, revelan concentraciones similares entre el PAS ($0,97$ y $0,38$ pg/m^3 ; medianas BDE-47 y 99, respectivamente) y la espuma del captador activo ($1,66$ y $0,35$ pg/m^3 ; medianas BDE-47 y 99).

Los resultados obtenidos mediante la captación activa en fase gas evidenciaban una clara estacionalidad para el TPBDE, con concentraciones más altas durante el verano y otoño (Tabla 17). Sin embargo este resultado no se obtuvo en el caso de los muestreadores pasivos, ya que como se acaba de comentar el contenido de TPBDE está dominado por la presencia de BDE-209, y este congénere se presenta mayoritariamente en las partículas ($> \text{PM}_{2,5}$), de forma que el resultado se ve apantallado por la presencia de estas partículas en el PAS. Sin embargo, en el caso del BDE-99, y más claramente en la evolución estacional del BDE-47, se reproducen los patrones observados en el PUF de CAV, con mayores concentraciones en verano que se mantienen en otoño.

Figura 69. Medianas de concentración (pg/m^3) de TPBDE, BDE-209, BDE-47 y BDE-99 en captadores pasivos y activos (MP = Muestreo Pasivo; MA = Muestreo Activo)

Figura 70. Diagramas de cajas y bigotes de la concentración (pg/m^3) de TPBDE y TDP obtenida con captadores de alto volumen (PUF+PST) y captadores pasivos

La Figura 71 muestra el patrón de PBDE obtenido en los PAS. La media anual muestra una alta contribución del BDE-209 (61%), seguido del BDE-47 (14%), BDE-207 (6%), BDE-206 (5%) y BDE-99 (4%). Este patrón no solo se asemeja en gran medida al obtenido en los captadores activos (PUF + PST; Figura 36), sino que además refleja una disminución de la contribución de los congéneres más volátiles (BDE-47) durante el invierno.

Figura 71. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de PBDE (captadores pasivos)

Las concentraciones de TDP obtenidas con los captadores pasivos ($1,38 \pm 1,18$ (1,19), 0,01 – 3,30 pg/m^3 ; media $\pm$ SD (mediana), min – max) son inferiores a las descritas en zonas

urbanas de España ($11,3 \pm 10,2 \text{ pg/m}^3$) y se asemejan más a las reportadas en zonas rurales ($0,81 \pm 0,72 \text{ pg/m}^3$, de la Torre et al 2010). Tal y como se puede observar en la Figura 72, las concentraciones obtenidas con los muestreadores pasivos son muy similares (U de Mann-Whitney; $p > 0,05$; ver también Figura 70) a las obtenidas en el PUF + PST de los MA ($2,04 \pm 1,68 (1,56) \text{ pg/m}^3$; media $\pm$ SD (mediana), ver Tabla 10). Aunque con mayor dispersión, sin duda debido al menor tamaño muestral, se obtuvo también un valor de f_{anti} ($0,66 \pm 0,27$; media anual $\pm$ SD) en los PAS similar al descrito anteriormente con este tipo de captadores ($f_{\text{anti}} = 0,76 \pm 0,08$; de la Torre et al, 2010) y al obtenido con los captadores activos ($0,68 \pm 0,16$, PUF + PST). Estos resultados evidencian la capacidad de recolección de partículas que presentan los PAS.

Figura 72. Medianas de concentración (pg/m^3) de TDP, syn-DP y anti-DP en captadores pasivos y activos (MP = Muestreo Pasivo; MA = Muestreo Activo)

4.7.3.- Dioxinas y furanos

Las concentraciones de TPCDD/F obtenidas con los captadores pasivos ($0,08 \pm 0,06 (0,06)$, $0,02 - 0,18 \text{ pg/m}^3$; media $\pm$ SD (mediana), min – max; Anexo III. Tabla 13) se asemejan en gran medida a las descritas en zonas urbanas de España ($0,06 \pm 0,06 \text{ pg/m}^3$, de la Torre et al 2010), resultando también similares (U de Mann-Whitney, $p > 0,05$; Figura 73) a las obtenidas con los muestreadores activos ($0,14 \pm 0,13 (0,07) \text{ pg/m}^3$; media $\pm$ SD (mediana), PUF + PST de los MA; ver Tabla 10). Este resultado evidencia una vez más la captación de partículas por parte de los muestreadores pasivos ya que estos compuestos se ven

mayoritariamente asociados a la fase particulada, especialmente a las partículas más pequeñas.

Los datos obtenidos con los PAS no reflejan los cambios estacionales que sí se observan en el caso de los activos (mayores concentraciones en invierno comparadas con el resto del año; Figura 74). Este resultado pone de manifiesto una limitación por parte de los PAS a la hora de establecer patrones de contaminación estacionales.

Figura 73. Diagramas de cajas y bigotes de las concentraciones (pg/m^3) de TPCDD/F obtenidas con captadores de alto volumen (PUF+PST) y captadores pasivos

Figura 74. Medianas de concentración (pg/m^3) de TPCDD, TPCDF y TPCDD/F en captadores pasivos y activos (MP = Muestreo Pasivo; MA = Muestreo Activo)

Los patrones de congéneres de PCDD/F (contribución anual y estacional media, %) se muestran en la Figura 75. Al igual que en los captadores activos (Figura 48), los congéneres mayoritarios fueron: OCDD (34 %), OCDF (10 %), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (7 %), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (7 %) y 2,3,7,8-TCDF (6 %).

Figura 75. Contribución anual y estacional media (%) de los congéneres de PCDD/F (captadores pasivos)

4.7.4.- Contenido tóxico

Al igual que ocurrió en el caso de los muestreos activos, la contribución del contenido tóxico del TdlPCB ($16,4 \pm 12,7$ (15,0) fg-TEQ₀₅/m³; media $\pm$ SD (mediana)) es mayor que la atribuible a las dioxinas y furanos ($5,39 \pm 3,57$ (3,56) fg-TEQ₀₅/m³, TPCDD/F), no obteniéndose diferencias (U de Mann-Whitney, $p > 0,05$; Figura 76) entre el contenido tóxico total obtenido con los dos tipos de captadores.

Figura 76. Diagramas de cajas y bigotes del contenido tóxico (WHO₀₅-TEQ, fg/m³) de TPCDD/F y TdlPCB obtenidos con captadores de alto volumen (PUF+PST) y captadores pasivos

Tal y como se puede observar en la Figura 77, las mayores diferencias entre los dos captadores se deben a los niveles máximos de toxicidad descritos para el TPCDD/F durante el invierno.

Figura 77. Medianas de contenido tóxico (WHO₀₅-TEQ, fg/m³) de TPCDD/F y TdIPCB en captadores pasivos y activos (MP = Muestreo Pasivo; MA = Muestreo Activo)

CAPÍTULO 5- CONCLUSIONES

5.- CONCLUSIONES

A continuación se recogen las conclusiones más importantes de este trabajo, listadas de acuerdo a los objetivos de investigación propuestos:

- **Objetivo específico 1:**

1.1. Se han obtenido un total de 83 muestras de aire urbano, incluyendo las siguientes matrices: PUF-MA, PST, PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁ y PUF-MP.

- **Objetivo específico 2:**

2.1. Se han reportado un total de 6557 datos de concentración de COP en aire ambiente. El perfil de concentraciones de las distintas familias evaluadas mostró que los PCB fueron los contaminantes mayoritarios, seguidos de los PBDE > Decloranes > retardantes de llama bromados no PBDE > PCDD/F.

2.2. El perfil de PCB estuvo dominado por los PCB indicadores (iPCB) seguidos de los PCB similares a dioxinas (dlPCB), y dentro de estos últimos los TmoPCB presentaron a su vez niveles superiores a los obtenidos para TnoPCB. Este perfil carece de variación estacional (primavera, verano, invierno y otoño). Se obtuvieron niveles de iPCB, noPCB y moPCB superiores durante la primavera y el verano en comparación con el otoño y el invierno. Las concentraciones de todos ellos se vieron mayoritariamente asociadas a la fase gas, no detectándose diferencias relativas a su contenido en los distintos tamaños de partícula. Los resultados obtenidos señalan a la evaporación desde los materiales que los contienen y/o su posterior transporte atmosférico, previsiblemente a corta distancia, junto con las emisiones provenientes del tráfico rodado y otros procesos de combustión industriales como principales fuentes de PCB en el aire.

2.3. Los PBDE resultaron ser los retardantes halogenados mayoritarios en el aire, seguidos del DP > mirex > PBEB > BB-153. Los PBDE se encontraron mayoritariamente asociados a la fase particulada, donde el patrón de congéneres estuvo dominado por el BDE-209. La contribución de los congéneres con menor grado de bromación aumentó al disminuir el tamaño de partícula. En el patrón de

la fase gas aumentó la contribución de los congéneres más volátiles, BDE-28, -47, -99, -100, aunque también se detectó BDE-209. Se identificaron dos fuentes principales de PBDE. La primera asociada a la utilización local de mezclas c-decaBDE, en la que los fenómenos meteorológicos y el transporte a media y larga distancia parecen tener una baja influencia. La segunda, relativa a la presencia de BDE-47, -99, -100 y -28, se identificó con la utilización histórica de mezclas c-pentaBDE. No se puede descartar en estos resultados la influencia de otras fuentes relacionadas con procesos de combustión (incineradoras de residuos sólidos, industria metalúrgica de recuperación e incluso vehículos a motor entre otros), si bien su identificación escapa de los objetivos propuestos en este trabajo. El patrón de las matrices evaluadas en la fase particulada reveló que a medida que aumenta el grado de bromación de los congéneres aumenta su presencia en las partículas más grandes, asociándose el BDE-47 mayoritariamente a las partículas $\leq PM_{10}$, el BDE-99 a partículas $> PM_{10}$ y por último el BDE-209 a partículas $> PM_{2.5}$. Los niveles de decolorane plus obtenidos en la fase particulada fueron superiores a los de la fase gas, no detectándose diferencias significativas entre los distintos tamaños de partícula. El estudio del f_{anti} atribuyó las concentraciones en el aire ambiente a la utilización de mezclas de origen americano, lixiviadas de los materiales que los contienen y sujetas a procesos de degradación y/o isomerización en el medio. En menor concentración y frecuencia de cuantificación que las dos familias anteriores se detectaron niveles de mirex, PBEB, BB-153, HBBz, BTBPE, DBDPE, Dec 602, 603, 604 y clordano plus en muestras de aire ambiente, lo que demuestra su utilización y dispersión en el medio.

- 2.4.** Las dioxinas y los furanos son los contaminantes que presentaron menores concentraciones en aire ambiente. Sin embargo los niveles cuantificados de TPCDD/F, propios de una localización de fondo urbana, ofrecieron concentraciones máximas durante el invierno. Este resultado podría deberse a sinergias entre las principales fuentes potenciales de estos compuestos, algunas propias de esta estación (calefacciones de origen doméstico), y otras con potencial constante durante el año (emisiones de vehículos, procesos de combustión industriales), junto a características meteorológicas (inversiones térmicas, altas presiones en superficie y tiempo estable durante los muestreos de invierno) que

favorecen la concentración de contaminantes en superficie. Tanto las dioxinas como los furanos se asociaron mayoritariamente al material particulado, especialmente a las partículas en suspensión de menor tamaño (PM_{10}). El análisis de los datos obtenidos (disminución de los niveles de PCDD y PCDF en el material particulado al aumentar la temperatura y la radiación solar) no se relacionó con un aumento de la concentración en la fase gaseosa, revelando la existencia de procesos de degradación, previsiblemente de tipo fotoquímico, durante los meses más cálidos.

2.5. Los resultados obtenidos en cuanto al contenido tóxico muestran una mayor contribución al mismo por parte de los dlPCB (especialmente PCB no orto sustituidos) que el relativo a dioxinas y furanos. Como cabía esperar, considerando que los PCB se encuentran mayoritariamente asociados a la fase gas, los niveles de toxicidad TdlPCB aumentaron en los meses más cálidos (primavera y verano). Por el contrario, la toxicidad atribuible a TPCDD/F aumentó en invierno y otoño, sin duda debido a un mayor peso de las fuentes potenciales de estos compuestos. El dlPCB TEQ se encontró mayoritariamente en el PUF, mientras que los PCDD/F mostraron niveles de toxicidad similares en la fase gas y fase particulada. Se obtuvieron similares resultados en todas las matrices evaluadas en la fase particulada, tanto para dlPCB como para PCDD/F, señalando a las partículas más pequeñas como responsables mayoritarios del contenido tóxico.

2.6. La evaluación del riesgo para la salud humana resultante de la inhalación de este tipo de contaminantes demostró que la deposición de PBDE y DP en el tracto respiratorio estuvo dominada por la vía aérea principal (fosas nasales, faringe y laringe), seguida por las regiones traqueobronquial y alveolar. Las partículas entre $2,5\ \mu m$ y $10\ \mu m$ se depositaron principalmente en las fosas nasales, faringe y laringe, mientras que las partículas entre $1\ \mu m$ y $2,5\ \mu m$ contribuyeron más en la región de los alveolos. Teniendo en cuenta que las partículas finas pueden penetrar con mayor profundidad en el aparato respiratorio, se espera que estas se acumulen en las partes inferiores de los pulmones y representen un mayor riesgo para la salud humana. La entrada diaria de PCDD/F y dlPCB a través de la respiración de aire ambiente, calculada a partir de la dosis diaria por inhalación,

fue dos y tres órdenes de magnitud menor que las correspondientes ingestas diarias tolerables especificadas por la OMS. Los resultados reflejaron que las concentraciones en aire ambiente de PCDD/F, dIPCB, PBDE y DP en la zona de estudio presentan un bajo riesgo de cáncer por inhalación.

- **Objetivo específico 3:**

3.1. No se encontraron diferencias significativas entre los niveles de concentración de TnoPCB, TPBDE, TDP, TPCDD/F, TPCDD TEQ ni TdlPCB TEQ obtenidos con muestreadores pasivos y activos. Sin embargo las medias anuales de TiPCB y TmoPCB descritas para los CAV son 3 y 4 veces superiores a las obtenidas en el PUF de los captadores pasivos. Este resultado se debe a los valores máximos cuantificados para iPCB y moPCB en la fase gas durante la primavera y el verano, que no se reflejan del mismo modo en los PAS. Los resultados obtenidos demuestran la capacidad de los muestreadores pasivos para recoger material particulado.

CAPÍTULO 6- BIBLIOGRAFÍA

6.- BIBLIOGRAFIA

- Abad, E., Martínez, E., Gustems, L., Gómez, R., Guinart, X., Hernández, I., Rivera, J., 2007.** Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). *Chemosphere* 67, 1709-1714.
- Abdalah, M.A.E., Harrad, S., 2010.** Modification and calibration of passive air sampler for monitoring vapor and particulate phase brominated flame retardants in indoor air; application to car interiors. *Environmental Science and Technology* 44, 3059-3065.
- AEMA, 1998.** Productos químicos (Capítulo 6).En: El medio ambiente en Europa: segunda evaluación (Report No 2/2003). Agencia Europea de Medio Ambiente. ISBN: 92-828-3351-8.
- AEMA, 2003.** El medio ambiente en Europa: tercera evaluación. Resumen. (Report No 4/2003)Agencia Europea de Medio Ambiente. ISBN: 92-9167-549-0.
- AEMA, 2013a.** Air quality in Europe. Report No 9/2013. European Environment Agency. ISBN: 978-92-9213-406-8.
- AEMA, 2013b.** Air Pollution Fact Sheet 2013 - Spain.
- AEMET, 2011.** Atlas climático ibérico. Temperatura del aire y precipitación (1971-2000). Agencia Estatal de Meteorología, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. ISBN: 978-84-7837-079-5.
- AEMET, 2012.**Guía resumida del clima en España (1981-2010). Agencia Estatal de Meteorología, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.
- AEMET, 2013a.** Botey, R., Guijarro, J.A., Jiménez, A. Valores normales de precipitación mensual (1981-2010). Agencia estatal de Meteorología, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.
- AEMET, 2013b.** Informe mensual climatológico, enero de 2013. Agencia Estatal de Meteorología. Departamento de producción. Área de Climatología y Aplicaciones Operativas (07/02/2013). (www.aemet.es).
- AEMET, 2013c.** Informe mensual climatológico, febrero de 2013. Agencia Estatal de Meteorología. Departamento de producción. Área de Climatología y Aplicaciones Operativas (19/03/2013). (www.aemet.es).

- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, Å., 2003.** An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International* 29, 683-689.
- Albemarle, 2001.** Albemarle Corporation. Saytex® 8010 flame retardant. (www.albemarle.com). (Consultado el 05/11/14).
- Albemarle, 2014.** Albemarle Corporation. Fire safety solutions. Product selector guide. (www.albemarle.com). (Consultado el 05/11/14).
- Alcock, R.E., Behnisch, P.A., Jones, K.C., Hagenmaier, H., 1998.** Dioxin-like PCBs in the Environment –Human exposure and the significance of sources. *Chemosphere* 37, 1457-1472.
- AMAP, 2014.** Trends in Stockholm Convention Persistent Organic pollutants (POPs) in Arctic Air, Human media and Biota. By: Wilson, S., Hung, H., Katsoviannis, A., Kong, D., van Oostdam, J., Riget, F., Bignert, A. AMAP Technical Report to the Stockholm Convention. AMAP Technical Report No. 7 (2014), Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, 54 pp.
- Antolín-Rodríguez, J.M., 2011.** Influencia en la acumulación de PCBs por fertilización con bio-residuos en suelos agrícolas. Tesis doctoral. Universidad de Valladolid, Departamento de Ciencias Agroforestales.
- Aries, E., Anderson, D.R., Fisher, R., 2008.** Exposure assessment of workers to airborne PCDD/Fs, PCBs and PAHs at an electric arc furnace steelmaking plant in the UK. *Ann. Occup. Hyg.* 52, 213–225.
- Arimoto, R., 2001.** Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition. *Earth-Science Reviews*, 54, 29-42.
- Artiñano, B., Salvador, P., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A., 2003.** Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution* 125, 453-465.
- Artiñano, B., Salvador, P., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A., 2004.** Influence of traffic on the PM₁₀ and PM_{2.5} urban aerosol fractions in Madrid (Spain). *Science of the Total Environment* 334-335, 111-123.

- Atkinson, R., 1996.** Atmospheric chemistry of PCBs, PCDDs and PCDFs: In: Hester, R.E., Harrison, R.M., Atkinson, R. (Eds). Chlorinated Organic Micropollutants Atmospheric Chemistry of PCBs, PCDDs and PCDFs. Royal Society of Chemistry (ISBN: 978-1-84755-049-1, doi: 10.1039/9781847550491-00053).
- ATSDR, 1994.** Toxicological profile for chlorodibenzofurans. (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp32.pdf>). (Consultado el 13/12/2014).
- ATSDR, 1995.** Toxicological profile for Mirex and Chlordane. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Washington, DC.
- ATSDR, 1998.** Toxicological profile for polychlorodibenzo-p-dioxins. (<http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=63>). (Consultado el 13/12/2014).
- ATSDR, 2000.** Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Washington, DC. (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=142&tid=26>), (Consultado el 11/12/2014).
- ATSDR, 2004.** Toxicological profile for polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Washington, DC. (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=529&tid=94>) (Consultado el 10/12/2014).
- Augusto, S., Máguas, C., Branquinho, C., 2013.** Guidelines for Biomonitoring persistent organic pollutants (POPs), using lichens and aquatic mosses- A review. Environmental Pollution 180, 330-338.
- Ayto. de Madrid, 2006.** Memoria Anual de Calidad del Aire. Ayuntamiento de Madrid, Dirección General de Sostenibilidad y Planificación de la Movilidad. Área de Gobierno de Medio Ambiente y Movilidad. (www.mambiente.munimadrid.es) (Acceso el 01/10/2014).
- Ayto. de Madrid, 2007.** Memoria Anual de Calidad del Aire. Ayuntamiento de Madrid, Dirección General de Sostenibilidad y Planificación de la Movilidad. Área de

- Gobierno de Medio Ambiente y Movilidad. (www.mambiente.munimadrid.es) (Acceso el 01/10/2014).
- Ayto. de Madrid, 2008.** Memoria Anual de Calidad del Aire. Ayuntamiento de Madrid, Dirección General de Sostenibilidad y Planificación de la Movilidad. Área de Gobierno de Medio Ambiente y Movilidad. (www.mambiente.munimadrid.es) (Acceso el 01/10/2014).
- Ayto. de Madrid, 2009.** Memoria Anual de Calidad del Aire. Ayuntamiento de Madrid, Dirección General de Sostenibilidad y Planificación de la Movilidad. Área de Gobierno de Medio Ambiente y Movilidad. (www.mambiente.munimadrid.es) (Acceso el 01/10/2014).
- Ayto. de Madrid, 2010.** Memoria Anual de Calidad del Aire. Ayuntamiento de Madrid, Dirección General de Sostenibilidad y Planificación de la Movilidad. Área de Gobierno de Medio Ambiente y Movilidad. (www.mambiente.munimadrid.es) (Acceso el 01/10/2014).
- Ayto. de Madrid, 2011.** Memoria Anual de Calidad del Aire. Ayuntamiento de Madrid, Dirección General de Sostenibilidad y Planificación de la Movilidad. Área de Gobierno de Medio Ambiente y Movilidad. (www.mambiente.munimadrid.es) (Acceso el 01/10/2014).
- Ayto. de Madrid, 2012.** Memoria Anual de Calidad del Aire. Ayuntamiento de Madrid, Dirección General de Sostenibilidad y Planificación de la Movilidad. Área de Gobierno de Medio Ambiente y Movilidad. (www.mambiente.munimadrid.es) (Acceso el 01/10/2014).
- Ayto. de Madrid, 2013a.** Madrid Economía 2013. Análisis socioeconómico. Ayuntamiento de Madrid, Dirección General de Estadística. Área de Gobierno de Economía, Hacienda y Administración Pública. (<http://www.madrid.es/UnidadesDescentralizadas/UDCObservEconomico/MadridEconomia/Ficheros/Madrid%20Econom%C3%ADa%202013-5.pdf>) (Acceso el 01/10/2014).
- Ayto. de Madrid, 2013b.** Memoria Anual de Calidad del Aire. Ayuntamiento de Madrid, Dirección General de Sostenibilidad y Planificación de la Movilidad. Área de Gobierno de Medio Ambiente y Movilidad. (www.mambiente.munimadrid.es) (Acceso el 01/10/2014).

- Ayto. de Madrid, 2013c.** Estructura económica de la ciudad de Madrid. Análisis socioeconómico. Ayuntamiento de Madrid. (Acceso el 02/06/2014). (<http://www.madrid.es/UnidadesDescentralizadas/UDCObservEconomico/EstructuraEconomica/ESTRUCTURAECONOMICADELACIUDADDEMADRID.pdf>).
- Babut, M., Miege, C., Villeneuve, B., Abarnou, A., Duchemin, J., Marchand, P., Narbonne, J.F., 2009.** Correlations between dioxin-like and indicators PCBs: potential consequences for environmental studies involving fish or sediment. *Environmental Pollution* 157, 3451-3456.
- Bakoglu, M., Karademir, A., Durmusoglu, E., 2005.** Evaluation of PCDD/F levels in ambient air and soils and estimation of deposition rates in Kocaeli, Turkey. *Chemosphere* 59, 1373-1385.
- Ballschmiter, K., Buchert, H., Niemczyk, R., Munder, A., Sweren, M., 1986.** Automobile exhaust versus municipal-waste incineration as sources of the polychlorodibenzodioxins (PCDD) and –furans (PCDF) found in the environment. *Chemosphere* 15, 901-915.
- Ballschmiter, K.H., y Zell, M., 1980.** Analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius Z Anal. Chem.* 302, 20-31.
- Barbas, B., de la Torre, A., Sanz, P., Navarro, I., Artíñano, B., Martínez, M.A., 2014.** Fraccionamiento de Contaminantes Orgánicos Persistentes en aire urbano de Madrid: fase gas y fase particulada. *Av. Cien. Ing.:* 5(1), 1-9 (Enero/Marzo).
- Bartkow, M.E., Booij, K., Kennedy, K.E., Müller, J.F., Hawker, D.W., 2005.** Passive air sampling theory for semi-volatile organic compounds. *Chemosphere* 60, 170-176.
- Besis, A. y Samara, C., 2012.** Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments. – A review on occurrence and human exposure. *Environmental Pollution* 169, 217-229.
- Bidleman, T.F., 1988.** Atmospheric processes. *Environmental Science and Technology* 22, 361-367.
- Bienek, D., Bahadir, M., Korte, F., 1989.** Formation of heterocyclic hazardous compounds by thermal degradation of organic compounds. *Heterocycles* 28, 719-722.
- Birnbaum, L.S., 1994.** The mechanism of dioxin toxicity: relationship to risk assessment. *Environmental Health Perspectives* 102 (Suppl. 9), 157-167.

- Birnbaum, L.S., 1995.** Workshop on perinatal exposure to dioxin-like compounds: V. Immunologic effects. *Environmental Health Perspectives* 103, 157-159.
- Biterna, M., Voutsas, D., 2005.** Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and in particulate emissions. *Environment International* 31, 671-677.
- BOE, 2013a.** Resolución del 10 de abril de 2013, de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural, por la que se publica el Acuerdo del Consejo de Ministros de 5 de abril de 2013, por el que se aprueba la Actualización del Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes y del Reglamento (CE) Nº. 850/2004 del parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril de 2004, sobre contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la Directiva 79/117/CE. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio ambiente. Boletín Oficial del estado número 103, de 30.4.2013, pp. 33385-33386.
- Bohlin, P., Jones, K.C., Strandberg, B., 2010.** Field evaluation of polyurethane foam passive air samplers to assess airborne PAHs in occupational environments. *Environmental Science and Technology* 44, 749-754.
- Bohlin, P., Jones, K.C., Tovalin, H., Strandberg, B., 2008.** Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers. *Atmospheric Environment* 42, 7234-7241.
- Borja, J., Taleon, D.M., Auresenia, J., Gallardo, S., 2005.** Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry* 40, 1999-2013.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2002.** Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. I. Global production and consumption. *The Science of the Total Environment* 90, 181-198.
- Brimblecombe, P., 1999.** Air Pollution and Health History. In: *Air Pollution and Health*. Holgate, S.T., Samet, J.M., Koren, H.S., Maynard, R.L. (editors). Academic Press 1999, 1083 pp. ISBN: 978-0-12-3522335-8.
- Brown, J.F., Frame, G.M., Olson, D.R., Webb, J.L., 1995.** The sources of the coplanar PCBs. *Organohalogen Compounds* 26, 427-430.

- Brown, J.H., Cook, K.M., Ney, F.G., Hatch, T., 1950.** Influence of particle size upon the retention of particulate matter in the human lung. *American Journal of Public Health* 40, 450-480.
- Brunekreef, S. y Holgate, S., 2002.** Air pollution and health. Review. *The Lancet* 360, 1233-1242.
- BSEF, 2009.** Bromine Science and Environmental Forum. Deca-BDE Factsheet. (<http://www.bsef.com/>). (Consultado el 08/12/2014).
- Burtscher, H., 2005.** Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Journal of Aerosol Science* 36, 896-932.
- CALIMA, 2013.** Sistema de vigilancia de intrusiones de polvo de origen africano (<http://www.calima.ws>).
- CAM y UCM, 2002.** Atlas de la Comunidad de Madrid en el umbral del S.XXI. Imagen socioeconómica de una región receptora de inmigrantes. Comunidad Autónoma de Madrid, (Consejería de Economía e Innovación Tecnológica) y Universidad Complutense de Madrid.
- Castells, X.E., 2012.** Tratamiento y valorización energética de residuos. Ediciones Díaz de Santos, 1255 p.
- Castro-Jiménez, J., Eisenreich, S.J., Mariani, G., Skejo, H., Umlauf, G., 2012.** Monitoring atmospheric levels and deposition of dioxin-like pollutants in sub-alpine Northern Italy. *Atmospheric Environment* 56, 194-202.
- Castro-Jiménez, J., Mariani, G., Eisenreich, S.J., Christoph, E.H., Hanke, G., Canuti, E., Skejo, H., Umlauf, G., 2008.** Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PCDD/F and dioxin-like PCB profiles and fluxes in the atmosphere and aquatic system. *Chemosphere* 73, S122-S130.
- Castro-Jiménez, J., Mariani, G., Vives, I., Skejo, H., Umlauf, G., Zaldívar, J.M., Dueri, S., Messiaen, G., Laugier, T., 2011.** Atmospheric concentrations, occurrence and deposition of persistent organic pollutants (POPs) in a Mediterranean coastal site (Etang de Thau, France). *Environmental Pollution* 159, 1948-1956.
- CE, 2004.** Decisión 2006/507/CE del Consejo, de 14 de octubre de 2004, relativa a la celebración en nombre de la Comunidad Europea, del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes. (DOUE, 2006. L 209, de 31.0732006, pp. 1-2).

- Cetin, B. y Odabasi, M., 2008.** Atmospheric concentrations and phase partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey. *Chemosphere* 71, 1067-1078.
- 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.
- Colbeck, I., 2008.** Environmental chemistry of aerosols. Blackwell Publishing Ltd.
- Colombo, A., Benfenati, E., Bugatti, S.G., Lodi, M., Mariani, A., Musmeci, L., Rotella, G., Senese, V., Ziemacki, G., Fanelli, R., 2013.** PCDD/Fs and PCBs in ambient air in a highly industrialized city in Northern Italy. *Chemosphere* 90, 2352-2357.
- COP4, 2009.** Cuarta reunión de la Conferencia de las Partes en el Convenio de Estocolmo. Decisiones SC-4/10 a SC-4/18, ambas incluidas. (<http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/208/Default.aspx>). (Consultado el 14/12/2014).
- COP5, 2011.** Quinta reunión de la Conferencia de las Partes en el Convenio de Estocolmo. Decisión SC-5/3 Inclusión del endosulfán de calidad técnica y sus isómeros conexos. (<http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/208/Default.aspx>). (Consultado el 14/12/2014).
- COP6, 2013.** Sexta reunión de la Conferencia de las Partes en el Convenio de Estocolmo. Decisión SC-6/13. Inclusión del Hexabromociclododecano. (<http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/208/Default.aspx>). (Consultado el 14/12/2014).
- COP7, 2015.** Séptima reunión de la Conferencia de las Partes en el Convenio de Estocolmo. Inclusión del hexaclorobutadieno (HCBd), pentaclorofenol (junto con sus sales y ésteres) y naftalenos policlorados. (<http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/208/Default.aspx>). (Consultado el 1/06/2016).
- COT, 2001.** Statement on the tolerable daily intake for dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls.
- Coutinho, M., Pereira, M., Borrego, C., 2007.** Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal. *Chemosphere* 67, 1715-1721.

- Covaci, A., Harrad, S., Abdallah, M.A.E., Ali, N., Law, R.J., Herzke, D., de Wit, C.A., 2011.** Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behavior. *Environment International* 37, 532-556.
- Covaci, A., Voorspoels, S., de Boer, J., 2003.** Determination of brominated flame retardants with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples- a review. *Environment International* 29, 735-756.
- Cranor, W.L., Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., 2009.** Uptake constants and partition coefficients for vapor phase chemicals using semipermeable membrane devices (SP;Ds). *Atmospheric Environment* 43, 3211-3219.
- Currado, G.M. y Harrad, S., 2000.** Factors Influencing Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Biphenyls in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology* 34, 78-82.
- Chaemfa, C., Barber, J.L., Kim, K.S., Harner, T., Jones, K.C., 2009a.** Further studies on the uptake of persistent organic pollutants (POPs) by polyurethane foam disk passive air samplers. *Atmospheric Environment* 43, 3843-3849.
- Chaemfa, C., Barber, J.L., Moeckel, C., Gocht, T., Harner, T., Holoubek, I., Klanova, J., Jones, K.C., 2009c.** Field calibration of polyurethane foam disk passive air samplers for PBDEs. *Journal of Environmental Monitoring* 11, 1859-1865.
- Chaemfa, C., Wild, E., Davison, B., Barber, J.L., Jones, K.C., 2009b.** A study of aerosol entrapment and the influence of wind speed, chamber design and foam density on polyurethane foam passive air samplers used for persistent organic pollutants. *Journal of Environmental Monitoring* 11, 1135-1139.
- Chakraborty, P., Zhang, G., Eckhardt, S., Li, J., Breivik, K., Lam, P.K.S., Tanabe, S., Jones, K.C., 2013.** Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in Indian cities: levels, emissions sources and toxicity equivalents. *Environmental Pollution* 182, 283-290.
- Chanda, M. y Roy, S.K., 2006.** *Plastics Technology Handbook*, Fourth Edition, 896 pp. CRC Press. ISBN: 9780849370397.
- Chang, M.B., Chang, S.H., Chen, Y.W., 2004.** Dioxin emission factors for automobiles from tunnel air sampling in Northern Taiwan. *Science of the Total Environment* 325, 129-138.

- Chen, L., Peng, X., Huang, Y., Xu, Z., Mai, B., Sheng, G., Fu, J., Wang, X., 2009.** Polychlorinated Biphenyls in the Atmosphere of an Urban City: Levels, Distribution, and Emissions. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 57, 437-446.
- Chen, L.G., Mai, B.X., Bi, X.H., Chen, S.J., Wang, X.M., Ran, Y., Luo, X.J., Sheng, J.M.F., Zeng, E.Y., 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.
- Chen, P., mei, J., Peng, P., Hu, J., Chen, J., 2012.** Atmospheric PCDD/F concentrations in 38 cities of China monitored with pine needles, a passive biosampler. *Environ. Sci. Technol.* 46, 13334-13343.
- Chen, S.J., Tian, M., Wang, J., Shi, T., Luo, Y., Luo, X.J., Mai, B.X., 2011.** Dechlorane Plus (DP) in air and plants at an electronic waste (e-waste) site in South China. *Environmental Pollution* 159, 1290-1296.
- Choi, M.P.K., Ho, S.K.M., So, B.K.L., Cai, Z., Lau, A.K.H., Wong, M.H., 2008.** PCDD/F and dioxin-like PCB in Hong Kong air in relation to their transport in the Pearl River delta region. *Chemosphere* 71, 211-218.
- Daisey, J.M., 1980.** Organic compounds in urban aerosols. *Annals of the New York Academy of Sciences* 338, 50-69.
- Darnerud, P.O., 2003.** Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International* 29, 841-853.
- de Boer, J y Wells, D.E., 2006.** Pitfalls in the analysis of brominated flame retardants in environmental, human and food samples- including results of three international interlaboratory studies. *Trends in Analytical Chemistry* 25, 364-371.
- De Boer, J., Allchin, C., Law, R., Zegers, B., Boon, J.P., 2001.** Method for the analysis of polybrominated diphenylethers in sediments and biota. *Trends in Analytical Chemistry* 20, No.10, 591-599.
- De la Torre, A., 2010.** Contaminantes orgánicos halogenados: PBDE, DBDPE, decloranes, OH-PBDE y MeO-PBDE. Desarrollo de metodologías analíticas y aplicación a muestras medioambientales. Adrián de la Torre Haro. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

- De la Torre, A.,** Alonso, M.B., Martínez, M.A., Sanz, P., Shen, L., Reiner, E.J., Lailson-Brito, J., Torres, J.P.M., Bertozzi, C., Marigo, J., Barbosa, L., Cremer, M., Secchi, E., Malm, O., Eljarrat, E., Barceló, D., **2012a.** Dechlorane related compounds in franciscana dolphin (*Pontoporia blainvillei*) from Southeastern and Southern coast of Brazil. *Environmental Science and Technology* 46, 12364-12372.
- De la Torre, A.,** Concejero, M.A., Martínez, M.A., **2012b.** Concentrations and sources of an emerging pollutant, decabromodiphenylethane (DBDPE), in sewage sludge for land application. *Journal of Environmental Sciences* 24(3), 558-563.
- De la Torre, A.,** Pacepavicius, G., Martínez, M.A., Darling, C., Muir, D., Sherry, J., McMaster, M., Alae, M., **2013.** Polybrominated diphenyl ethers and their methoxylated and hydroxylated analogs in Brown Bullhead (*Ameiurus nebulosus*) plasma from Lake Ontario. *Chemosphere* 90, 1644-1651.
- De la Torre, A.,** Pacepavicius, G., Shen, L., Reiner, E., Jiménez, B., Alae, M., Martínez, M.A., **2010.** Dechlorane Plus and related compounds in Spanish air. *Organohalogen Compounds* 72, 929-932.
- De la Torre, A.,** Sanz, P., Navarro, I., Martínez, M.A., **2016.** Time trends of Persistent Organic Pollutants in Spanish Air. *Environmental Pollution* 217, 26-32.
- De la Torre, A.,** Sverko, E., Alae, M., Martínez, M.A., **2011.** Concentrations and sources of Dechlorane Plus in sewage sludge. *Chemosphere* 82, 692-697.
- De Vito, M.J. y Birnbaum, L.S., 1995.** Dioxins: model chemicals for assessing receptor-mediated toxicity. *Toxicology* 102 (1-2), 115-123.
- De Voogt, P. y Brinkman, U.A.T.h., 1989.** Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. In: Kimbrough R.D., Jensen, A.A., editors. *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzofurodioxins and related products. Topics in Environmental Health.* ISBN 0-444-81029-3. Elsevier, 3-45.
- De Wit, C.A., 2002.** An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46, 583-624.
- De Wit, C.A.,** Alae, M., Muir, D.C.G., **2006.** Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. *Chemosphere* 64, 209-233.
- De Wit, C.A.,** Herzke, D., Vorkamp, K., **2010.** Brominated flame retardants in the Arctic environment – trends and new candidates.

- Deng, Y., Peng, P., ren. M., Song, J., Huang, W., 2011.** The winter effect on formation of PCDD/Fs in Guangzhou by vehicles: a tunnel study. *Atmospheric Environment* 45, 2541-2548.
- DGT, 2012.** Parque de vehículos por CCAA, provincias y tipos. Base de datos de la página web: <http://www.dgt.es/es/seguridad-vial/estadisticas-e-indicadores/parque-vehiculos/prov-y-tipos-vehiculos/> (Acceso 01/10/2014).
- DGT, 2013.** Dirección General de Tráfico, Ministerio del Interior. (<http://www.dgt.es/es/seguridad-vial/estadisticas-e-indicadores/parque-vehiculos/prov-y-tipo-carburante/>) (Consultado el 20-02-15).
- Díaz-Ferrero, J., Hernández, I., González-Sabaté, L., 2013.** Dioxinas, furanos y PCB similares a dioxinas en aire ambiente de Cataluña. IV Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y Compuestos Orgánicos Persistentes Relacionados, Alicante, 26-28 Junio 2013. (http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/28720/1/IV_Reunion_Dioxinas.pdf).
- Díaz-Robles, L.A., Fu, J.S., Vergara-Fernández, A., Etcharren, P., Schiappacasse, L-N., Reed, G.D., Silva, M.P., 2014.** Health risks caused by short term exposure to ultrafine particles generated by residential wood combustion: A case study of Temuco, Chile. *Environment International* 66, 174-181.
- Ding, L., Li, Y.M., Wang, P., Li, X.M., Zhao, Z.S., Ruan, T., Zhang, Q.H., 2013.** Spatial concentration, congener profiles and inhalation risk assessment of PCDD/Fs and PCBs in the atmosphere of Tianjin, China. *Chinese Sci. Bull.* 58, 971-978. doi:10.1007/s11434-013-5694-5
- Directiva 96/62/CE** del Consejo de 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente. DO L 296 de 21.11.1996.
- Directiva 1999/30/CE** del Consejo de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. DO L 163 de 29.6.1999.
- Directiva 2000/69/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de noviembre de 2000, sobre los valores límite y el monóxido de carbono en aire ambiente. DO L 313 de 13.12.2000.
- Directiva 2002/3/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono en el aire ambiente. DO L 67 de 9.3.2002.

Directiva 2003/11/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 6 de febrero de 2003, por la que se modifica por vigésimo cuarta vez la Directiva 76/769/CEE del Consejo relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados Miembros que limitan la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos (éter de pentabromodifenilo y éter de octabromodifenilo). Diario Oficial de la Unión Europea, L 42 de 15/2/2003, p. 45-46.

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 el aire ambiente. Diario Oficial de la Unión Europea, L 23 de 26/1/2005, p. 3-16.

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. Diario Oficial de la Unión Europea, L 152 de 11/6/2008, p. 1-44.

Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) (versión refundida). Diario Oficial de la Unión Europea, L 334 de 17/12/2010, p. 17-119.

Directiva 2011/65/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de junio de 2011, sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos (refundición). Diario Oficial de la Unión Europea, L 174 de 1/7/2011, p. 88-110.

Directiva 2015/1480/CE de la Comisión, de 28 de agosto de 2015, por la que se modifican varios anexos de las Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en los que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente. Diario Oficial de la Unión Europea, L 226 de 29/8/2015, p. 4-11.

Directiva 85/467/CEE. Directiva del Consejo de 1 de octubre de 1985 que modifica por sexta vez (bifenilos policlorados/terfenilos policlorados) la Directiva 76/769/ CEE, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados miembros que limitan la comercialización y el uso de determinadas sustancias

- y preparados peligrosos (85 /467/CEE). Diario oficial nº L 269 de 11/10/1985, p. 56-58. Edición especial en español Capítulo 13 Tomo 19, p.17-19
- Directiva 96/59/CE** del Consejo, de 16 de septiembre de 1996, relativa a la eliminación de los policlorobifenilos y de los policloroterfenilos (PCB/PCT).). Diario Oficial de la Unión Europea, L-243 de 24.9.1996, pp. 31-35.
- Dow Corning, 2011.** Hoja de datos de seguridad del material: Grasa de silicona Molykote® AS-810. Dow Corning Corporation (www.dowcorning.com). (Consultado el 10/01/2015).
- EC, 2013.** Commission staff working document accompanying the communication on a revised EU strategy on air pollution proposal for a revision of Directive 2001/81/EC on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants. Proposal for a legislative instrument on control of emissions from medium combustion plants impact assessment.
- EC, 2014.** European Commission web site. Environment, Air. (Consultado el 08/09/2014). (http://ec.europa.eu/environment/air/index_en.htm).
- ECB, 2007.** European Chemicals Bureau, 2007. Review on Production Processes of Decabromodiphenyl Ether (DecaBDE) Used in Polymeric Applications in Electrical and Electronic Equipment, and Assessment of the Availability of Potential Alternatives to DecaBDE. Institute of Health and Consumer Protection, Joint Research Centre, EUR-22693-EN. (Consultado el 22/10/15). (<http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC36323>).
- ECJ, 2008.** European Court of Justice. Judgement of 1 April 2008 on joined cases C-14/06 and C-295/06 (2008/C 116/04). Official Journal of the European Union, C-116, 9.5.2008, pp. 2-3.
- EEA, 1999.** Larssen, S., Sluyter, R., Helms, C. Criteria for EUROAIRNET (The EEA Air Quality Monitoring and Information Network). European Environment Agency.
- Egeback, A.L., Sellström, U., McLachlan, M.S., 2012.** Decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in Swedish background air. Chemosphere 86, 264-269.
- Eitzer, B.D., Hites, R.A., 1989.** Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient atmosphere of Bloomington, Indiana. Environmental Science and Technology 23 (11), 1389-1395.

- Eljarrat, E. y Barceló, D., 2003.** Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry* 22 (10), 655-665.
- El-Shahawi, M.S., Hamza, A., Bashammakh, A.S., Al-Saggaf, W.T., 2010.** An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta* 80, 1587-1597.
- Erickson, M.D. y Kaley II, R.G., 2011.** Applications of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 135-151.
- ESIS, 2010.** European Chemical Substance Information System. (<http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.html>). (Actualmente European Chemicals Agency o ECHA: <http://echa.europa.eu/>).
- Ezechiáš, M., Covino, S., Cajthaml, T., 2014.** Ecotoxicity and biodegradability of new brominated flame retardants: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 110, 153-167.
- F2I2 y ETSII UPM, 2013.** (Fundación para el Fomento de la Innovación Industrial y Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid). Inventario de Emisiones Contaminantes a la Atmósfera en el Municipio de Madrid 2011. Documento 1. Resumen de las emisiones en el periodo 1999-2011. Publicado por el Ayuntamiento de Madrid, Área de Gobierno de Medio Ambiente y Movilidad.
- Fabrellas, B., Solís, A., Álvarez, A., Larrazabal, D., Martínez, M.A., 2004.** Los retardantes de llama bromados como compuestos orgánicos persistentes. Distribución en el medio ambiente y exposición en humanos. Editorial CIEMAT.
- Fenger, J., 1999.** Urban air quality. *Atmospheric Environment* 33, 4877-4900.
- Fenger, J., 2009.** Air pollution in the last 50 years - From local to global. *Atmospheric Environment* 43, 13-22.
- Feo, M.L., Barón, E., Eljarrat, E., Barceló, D., 2012.** Dechlorane Plus and related compounds in aquatic and terrestrial biota: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 404 (9), 2625-2637.
- Fernández, P. y Grimalt, J.O., 2003.** On the Global Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Chimia* 57 (9), 1-7.

- Fick, A., 1855.** Ueber Diffusion. Ann. Phys. 170, 59-86. Doi: 10.1002/andp.18551700105.
- Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., Harner, T., 1997.** Octanol-air partition coefficients as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. Atmospheric Environment 31, 2289-2296.
- Foreman, W.T. y Bidleman, T.F., 1987.** An experimental system for investigating vapor-particle partitioning of trace organic pollutants. Environmental Science and Technology 21, 869-875.
- Frame, G.M., Cochran, J.W., Boewadt, S.S., 1996.** Complete PCB congener distribution for 17 Aroclor mixtures determined by 2 HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis. J. High Res. Chromatogr. 19, 657-668.
- Gans, O., Moche, W., Thanner, G., Uhl, M., 2007.** Levels of PBDE in ambient air of Vienna. Organohalogen Compounds 69, 2740-2743.
- Gauthier, L.T., Hebert, C.E., Weseloh, D.V.C., Letcher, R.J., 2007.** Current-use flame retardants in the eggs of herring gulls (*Larus argentatus*) from the Laurentian Great Lakes. Environmental Science and Technology 41, 4561-4567.
- Genc, S., Zadeoglulari, Z., Fuss, S.H., Genc, K., 2012.** The adverse effects of air pollution on the nervous system. Review article. Journal of Toxicology vol. 2012, article ID 782462, 1-23.
- Gerecke, A.C., Hartmann, P.C., Heeb, N.V., Kohler, H. E., Giger, W., Schmid, P., Zenneg, M., Kohler, M., 2005.** Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether. Env. Sci. Technol. 39, 1078-1083.
- Geueke, K.J., Gessner, A., Quass, U., Bröker, G., Hiester, E., 1999.** PCDD/F emission from heavy duty vehicle diesel engines. Chemosphere 38, 2791-2806.
- Gevao, B., Al-Omair, A., Sweetman, A., Al-Bahloul, M., Al-Ali, L., Helaleh, M., Zafar, J., 2006.** Passive-sampler derived concentrations for polybrominated diphenyl ethers and polycyclic aromatic hydrocarbons in Kuwait. Environmental Toxicology and Chemistry 25, 1496-1502.
- Giesy, J.P. y Kannan, K., 1998.** Dioxin-like and non-dioxin-like toxic effects of polychlorinated biphenyls (PCBs): implications for risk assessment. Critical Reviews in Toxicology 28, 511-569.

- Gioia, R., Steinnes, E., Thomas, G.O., Meijer, S.N., Jones, K.C., 2006.** Persistent organic pollutants in European Background Air: derivation of temporal and latitudinal trends. *J. Environ. Monit.* 8, 700-710.
- Górecki, T. y Namieśnik, J., 2002.** Passive sampling. *Trends in Analytical Chemistry* 21, 276-291.
- Goss, K.U., Schwarzenbach, R.P., 1998.** Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: Critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2025–2032. doi:10.1021/es9710518
- Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P., Mackay, D., 2005a.** Passive and active air samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes basin. *Environmental Science and Technology* 39, 9115-9122.
- Gouin, T., Harner, T., Daly, G.L., Wania, F., Mackay, D., Jones, K.C., 2005b.** Variability of concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in air: implications for monitoring, modeling and control. *Atmospheric Environment* 39, 151-166.
- Gouin, T., Mackay, D., Jones, K.C., Harner, T., Meijer, S.N., 2004.** Evidence for the “grasshopper” effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. *Environmental Pollution* 128, 139-148.
- Gouteux, B., Alaei, M., Mabury, S.A., Pacepavicius, G., Muir, D.C.G., 2008.** Polymeric brominated flame retardants: are they a relevant source of emerging brominated aromatic compounds in the environment? *Environmental Science and Technology* 42, 9039-9044.
- Guerra, P., Eljarrat, E., Barcelo, D., 2010.** Analysis and occurrence of emerging brominated flame retardants in the Llobregat river basin. *J. Hydrol.* 383, 39-43.
- Gullet, B.K., Ryan, J.V., 2002.** On-road emissions of PCDDs and PCDFs from heavy duty diesel vehicles. *Environmental Science and Technology* 36, 3036-3040.
- Gurjar, B.R., Butler, T.M., Lawrence, M.G., Lelieveld, J., 2008.** Evaluation of emissions and air quality in megacities. *Atmospheric Environment* 42, 1593-1606.
- Halsall, C.J., Geva, B., Howsam, M., Lee, R.G.M., Ockenden, W.A., Jones, K.C., 1999.** Temperature dependence of PCBs in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment* 33, 541-552.

- Halsall, C.J., Lee, R.G.M., Coleman, P.J., Burnett, V., Harding-Jones, P., Jones, K.C., 1995.** PCBs in UK urban air. *Environmental Science and Technology* 29, 2368-2376.
- Hardy, M.L., Margitich, D., Ackerman, L., Smith, R.L., 2002.** The subchronic oral toxicity of ethane, 1,2-bis(pentabromophenyl) (Saytex 8010) in rats. *Int. J. Toxicol.* 21, 165-170.
- Harju, M., Heimstad, E.S., Herzke, D., Sandanger, T., Posner, S., Wania, F., 2008.** Current state of knowledge and monitoring requirements – emerging “new” brominated flame retardants in flame retarded products and the environment (TA-2462/2008). SFT Report 2462, Norwegian Pollution Control Authority, Oslo, Norway.
- Harmens, H., Foan, L., Simon, V., Mills, G., 2013.** Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution: a review. *Environmental Pollution* 173, 245-254.
- Harner, T. y Shoeib, M., 2002.** Measurements of octanol-air partition coefficients (K_{OA}) for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): predicting partitioning in the environment. *Journal of Chemical Engineering Data* 45, 1069-1074.
- Harner, T., 2017.** 2017_v1_5_Template for calculating Effective Air Sample Volumes for PUF and SIP Disk Samplers.
(https://www.researchgate.net/profile/Tom_Harner/publications).
- Harner, T., Bidleman, T.F., 1998.** Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science and Technology* 32, 1494-1502.
- Harner, T., Farrar, N.J., Shoeib, M., Jones, K.C., Gobas, F.A., 2003.** Characterization of polymer coated glass as passive sampler for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2486-2493.
- Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B., 2004.** Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environmental Science and Technology* 38, 4474-4483.
- Harrad, S., 2010 (Ed.).** Persistent Organic Pollutants. John Wiley and Sons – Blackwell Publishing Ltd. 288 pp. ISBN: 978-1-4051-6930-1.

- Harrad, S., Mao, H., 2004.** Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends. *Atmospheric Environment* 38, 1437-1445.
- Hayakawa, K., Takatsuki, H., Watanabe, I., Sakai, S., 2002.** Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dioxins/furans (PBDDs/DFs) and monobromo-polychlorinated dioxins/furans (MoBPXDDs/DFs) in atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan. *Organohalogen Compounds* 59, 299-302.
- Hayakawa, K., Takatsuki, H., Watanabe, I., Sakai, S.I., 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.
- Hazrati, S. y Harrad, S., 2007.** Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): factors influencing sampling rates. *Chemosphere* 67, 448-455.
- Heinzow, B., Mohr, S., Ostendorp, G., Kerst, M., Körner, W., 2007.** PCB and dioxin-like PCB in indoor air of public buildings contaminated with different PCB sources – deriving toxicity equivalent factors from standard PCB congeners. *Chemosphere* 67, 1746-1753.
- Hermanson, M.H., Isaksson, E., Forsstrom, S., Texeira, C., Muir, D.C.G., Pohjola, V.A., van de Wal, R.S.V., 2010.** Deposition history of brominated flame retardant compounds in an ice core from Høltedalsfonna, Svalbard, Norway. *Environmental Science and Technology* 44, 7405-7410.
- Heyder, J., Gebhart, J., Rudolf, G., Schiller, C.F., Stahlhofen, W., 1986.** Deposition of particles in the human respiratory tract in the size range 0.005-15 μm . *Journal of Aerosol Science* 17 (5), 811-825.
- Hites, R.A., 2004.** Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations. *Environmental Science and Technology* 38, 945-956.
- Hites, R.A., Salamova, A., Venier, M., 2010.** Dechlorane Plus in Great Lakes air. *Organohalogen Compounds* 72, 423-426.

- Hoh, E., y Hites, R.A., 2005.** Brominated flame retardants in the atmosphere of the East-central United States. *Environmental Science and Technology* 39, 7794-7802.
- Hoh, E., Zhu, L., Hites, R., 2006.** Dechlorane Plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes. *Environmental Science and Technology* 40, 1184-1189.
- Hoh, E., Zhu, L.Y., Hites, R.A., 2005.** Novel Flame Retardants, 1,2-bis(tribromophenoxy)ethane and 2,3,4,5,6-pentabromoethylbenzene in United States' environmental samples. *Environmental Science and Technology* 39 (8), 2472-2477.
- Holgate, S.T., Samet, J.M., Koren, H.S., Maynard, R.L., (Editors) 1999.** Air pollution and health. Academic Press. ISBN: 0-12-352335-4.
- Holt, E., Bohlin-Nizzetto, P., Borůvková, J., Harner, T., Kalina, J., Melymuk, L., Klánovça, J. 2017.** Using long-term air monitoring of semi-volatile organic compounds to evaluate the uncertainty in polyurethane-disk passive sampler-derived air concentrations. *Environmental Pollution* 220, 1100-1111.
- Hu, D., Lehmler, H.J., Martínez, A., Wang, K., Hornbuckle, K.C., 2010.** Atmospheric PCB congeners across Chicago. *Atmospheric Environment* 44, 1550-1557.
- Hutzinger, O. y Blumich, M.J., 1985.** Sources and fate of PCDDs and PCDFs: An overview. *Chemosphere* 14, 23-32.
- Hyötyläinen, T. y Hartonen, K., 2002.** Determination of brominated flame retardants in environmental samples. *Trends in analytical chemistry* 21(1), 13-29.
- ICRP, 1995.** International Commission on Radiological Protection. Publication 66: Human Respiratory Track Model. Elsevier Health Sciences, New York, USA.
- IGME, 1988.** Atlas geocientífico del medio natural de la Comunidad de Madrid. Serie Medio Ambiente. Instituto Geológico y Minero de España. ISBN: 84-404-1843-4.
- Ikenaka, Y., Eun, H., watanabe, E., Miyabara, Y., 2003.** Congener profiles of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs in sediment from Lake Suwa in Japan. *Organohalogen Compounds* 60-65, 69-72.
- INE, 2013.** Instituto Nacional de Estadística, INEbase/estadísticas territoriales (www.ine.es). (Acceso el 01/06/2014).

- IRCE, 2004.** Instrumento de Ratificación del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, hecho en Estocolmo el 22 de mayo de 2001. Boletín Oficial del estado número 151, de 23.6.2004, pp. 22737-22754.
- Ishaq, R., Naf, C., Zebuhr, Y., Broman, D., Jarnberg, U., 2003.** PCBs, PCNs, PCDD/Fs, PAHs and Cl-PAHs in air and water particulate samples-patterns and variations. *Chemosphere* 50, 1131-1150.
- Jaward, F.M, Zhang, G., Nam, J.J., Sweetman, A.J., Obbard, J.P., Kobara, Y., Jones, K.C., 2005.** Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. *Environmental Science and Technology* 39, 8638-8645.
- Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2004.** Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe. *Environmental Science and Technology* 38, 34-41.
- Jones, K.C. y de Voogt, P., 1999.** Persistent Organic Pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution* 100, 209-221.
- Junge, C.E., 1977.** Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. In: *Fate of Pollutants in the air and water environments*. (Edited by I.H. Suffet). Part I, pp.7-26. J. Wiley, New York.
- Kajiwara, N., Noma, Y., Takigami, H., 2008.** Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (deBDethane) in plastics under natural sunlight. *Env. Sci. Technol.* 42, 4404-4409.
- Kampa, M. y Castanas, E., 2008.** Human health effects of air pollution. *Environmental pollution* 151, 362-367.
- Kerst, M., Bahner, S., Peich, L., Reifenhäuser, W., Körner, W., 2003b.** WHO-TEQ concerning dioxin-like PCB and PCDD/PCDF in ambient air and plant samples in Southern Germany. *Organohalogen compounds* 61, 498-501.
- Kerst, M., Waller, U., Peichl, L., Bittl, T., Reifenhäuser, W., Körner, W., 2003a.** Dioxin-like PCB in environmental samples in Southern Germany. *Fresenius Environmental Bulletin* 12(6), 511-516.

- Kierkegaard, A., Björklund, J., Friden, U., 2004.** Identification of the Flame Retardant Decabromodiphenyl Ethane in the Environment. *Environmental Science and Technology* 38, 3247-3253.
- Kim, D.G., Choi, K.I., Lee, D.H., 2011.** Gas-particle partitioning and behavior of dioxin-like PCBs in the urban atmosphere of Geonggi-do, South Korea. *Atmospheric Research* 101, 386-395.
- Kim, D.Y., Min, Y.K., Jeong, J.Y., Kim, G.H., Kim, J.Y., Son, C.S., Lee, D.H., 2007.** Ambient air monitoring of PCDD/Fs and co-PCBs in Gyeonggi-do, Korea. *Chemosphere* 67, 1722-1727.
- Kim, K.S. y Masunaga, S., 2005.** Behavior and source characteristic of PCBS in urban ambient air of Yokohama, Japan. *Environmental Pollution* 138, 290-298.
- Kim, K.S., Hirai, Y., Kato., M., Urano, K., Masunaga, S., 2004.** Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor). *Chemosphere* 55, 539-553.
- Kim, K.S., Hong, K.H., Ko, Y.H., Yoon, K.D., Kim, M.G., 2003.** Emission characteristics of PCDD/Fs in diesel engine with variable load rate. *Chemosphere* 53, 601-607.
- Kim, Y.R., Harden, F.A., Toms, L.M.L., Norman, R.E., 2014.** Health consequences of exposure to brominated flame retardants: A systematic review. *Chemosphere* 106, 1-19.
- Kittelson, D.B., 1998.** Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science* 29, 575-588.
- Klánová, J., Èupr, P., Kohoutek, J., Harner, T., 2008.** Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers. *Environmental Science and Technology* 42, 550-555.
- Knoth, W., Mann, W., Meyer-Arnold, R., Nebhuth, J., 2010.** Sampling and analysis of PBDE and HBB in air samples of the Rhine main area, Germany. *Organohalogen Compounds* 72, 11-14.
- Kodavanti, P.R.S., 2014.** Polychlorinated Biphenyls (PCBs). *Encyclopedia of the Neurological Sciences, Volumen 3 (Second Edition)*. Elsevier, 917-921.

- Krokos, F., Creaser, C.S., Wright, C., Startin, J.R., 1997.** Congener-specific method for the determination of ortho and non-ortho polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in foods by carbon-column fractionation and gas chromatography-isotope dilution mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 357, 732-742.
- Kukučka, P., 2012.** Sampling and analytical methods for determination of emerging persistent organic pollutants in the environment. Dissertation Thesis. Masaryk University, Faculty of Science. Research Centre for Toxic Compounds in the Environment (RECETOX).
- Kutz, F.W., Barnes, D.G., Bottimore, D.P., Greim, H., Bretthauer, E.W., 1990.** The international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. *Chemosphere* 20, 751-759.
- 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-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environmental Science and Technology* 40, 6247-6254.
- Law, K., Halldorson, T., Danell, R., Stern, G., Gewurtz, S., Alae, M. et al., 2006a.** Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, 2177-2186.
- Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J., de Wit, C.A., 2006b.** Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64, 187-208.
- Lee, R.G.M., Thomas, G.O., Jones, K.C., 2002.** Atmospheric concentrations of PBDEs in Western Europe. *Organohalogen Compounds* 58, 193-196.
- Lee, S.J., Ale, D., Chang, Y.S., Oh, J.E., Shin, S.K., 2008.** Seasonal and particle size-dependent variations in gas/particle partitioning of PCDD/Fs. *Environmental Pollution* 153, 215-222.
- Lee, W.S., Chang-Chien, G.P., Wang, L.C., Lee, W.J., Tsai, P.J., Wu, R.Y., Lin, C., 2004.** Source identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city. *Environmental Science and Technology* 38, 4937-4944.

- Legler, J. y Brouwer, A., 2003.** Are brominated flame retardants endocrine disruptors? *Environment International* 29, 879-885.
- Legler, J., 2008.** New insights into the endocrine disrupting effects of brominated flame retardants. *Chemosphere* 73, 216-222.
- Ley 16/2002**, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación. Boletín Oficial del estado número 157, de 2.7.2002, pp. 23910-23927.
- Ley 34/2007**, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. Boletín Oficial del estado número 275, de 16.11.2007, pp. 46962-46987.
- Ley 5/2013**, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación y la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Boletín Oficial del estado número 140, de 12.6.2013, Sec. I, pp. 44257-44288.
- Li, H., Yu, L., Sheng, G., Fu, J., Peng, P., 2007.** Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China, *Environmental Science and Technology* 41, 5641-5646.
- Li, H., Zhou, L., Ren, M., Sheng, G., Fu, J., Peng, P., 2014.** Levels, profiles and gas-particle distribution of atmospheric PCDD/Fs in vehicle parking lots of a South China metropolitan area. *Chemosphere* 94, 128-134.
- 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.
- Li, Y., Wang, P., Ding, L., Li, X., Wang, T., Zhang, Q., Yang, H., Jiang, G., Wei, F., 2010.** Atmospheric distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls around a steel plant area, Northeast China. *Chemosphere* 79, 253-258.
- Liu, L., Breitner, S., Schneider, A., Cyrus, J., Bröske, I., Franck, U et al., 2013.** Size-fractionated particulate air pollution and cardiovascular emergency room visits in Beijing, China. *Environmental Research* 121, 52-63.
- Lohmann, R. y Jones, K.C., 1998.** Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behavior and processes. *The Science of the Total Environment* 219, 53-81.

- Lohmann, R.**, Harner, T., Thomas, G.O., Jones, K.C., **2000a**. A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PAHs. *Environmental Science and Technology* 34, 4943-4951.
- Lohmann, R.**, Lee, R.G.M., Green, N.J.L., Jones, K.C., **2000b**. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples. *Atmospheric Environment* 34, 2529-2537.
- Lowe, S.**, Browne, M., Boudjelas, S., de Poorter, M., **2004**. 100 de las Especies Exóticas Invasoras más dañinas del mundo. Una selección del Global Invasive Species Database. Publicado por el Grupo Especialista de Especies Invasoras (GEEI), de la Comisión de Supervivencia de Especies de la Unión Mundial para la Naturaleza (UICN). (http://www.issg.org/pdf/publications/worst_100/spanish_100_worst.pdf). (Consultado el 24/11/2014).
- Luo, X.J.**, Chen, S.J., Mai, B.X., Fu, J.M., **2010**. Advances in the study of current-use non-PBDE brominated flame retardants and Dechlorane Plus in the environment and humans. *Science China Chemistry* 53, 961-973.
- Lyu, Y.**, Xu, T., Li, X., Cheng, T., Yang, X., Sun, X., Chen, J., **2015**. Particle-size distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and its implications for health. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 8, 12955–12992.
- Ma, J.**, Qiu, X., Zhang, J., Duan, X., Zhu, T., **2012**. State of polybrominated diphenyl ethers in China: An overview. *Chemosphere* 88, 769-778.
- Mackay, D. y Wania, F.**, **1995**. Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models. *The Science of the Total Environment* 160/161, 25-38.
- Mage, D.**, Ozolins, G., Peterson, P., Webster, A., Orthofer, R., Vandeweerd, V., Gwynne, M., **1996**. Urban air pollution in megacities of the world. *Atmospheric Environment* 30 (5), 681-686.
- MAGRAMA**, **2006**. Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo y el reglamento (CE) N° 850/2004, sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes en España. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. (<http://www.magrama.gob.es/>).
- MAGRAMA**, **2012**. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Introducción al conocimiento y prevención de los Contaminantes Orgánicos Persistentes. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, catálogo de publicaciones de la Administración General del Estado. ISBN: 978-84-491-1238-6.

- (http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/COPs_tcm7-284041.pdf). (Consultado el 24/09/2014).
- MAGRAMA, 2013a.** Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Análisis de la Calidad del Aire en España: Evolución 2001-2012. Subdirección de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial. (http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Analisis_calidad_aire_Espa%C3%B1a_2001_2012_WEB_tcm7-311112.pdf). (Consultado 12/10/2015).
- MAGRAMA, 2013b.** Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Actualización del Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo y del Reglamento (CE) N° 850/2004, sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Abril de 2013. (http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/Borrador_Final_PNA_COP_Abril_2013_tcm7-270603.pdf) (Consultado el 14-12-14)
- MAGRAMA, 2014.** Episodios Naturales de partículas 2013. Datos suministrados como fruto del convenio de colaboración para el estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en suspensión en España entre el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Agencia Estatal de Meteorología.
- MAGRAMA, 2015.** Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Análisis de la Calidad del Aire en España: Actualización 2013. (http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/libroaire2013_tcm7-371677.pdf). (Consultado el 12/10/2015).
- Mandalakis, M., Basis, A., Stephanou, E.G., 2009.** Particle-size distribution and gas/particle partitioning of atmospheric polybrominated diphenyl ethers in urban areas of Greece. *Environmental Pollution* 157, 1227-1233.
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G., 2002.** Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment* 36, 4023-4035.
- Manø, S., Herzke, D., Schlabach, M., 2008a.** Nye miljøgifter i luft – 2007. Report 1031/2008. Oslo, Norway: Norwegian Pollution Control Authority (SFT); 60 pp.

- Manø, S., Herzke, D., Schlabach, M., 2008b.** Nye miljøgifter I luft. Report 1023/2008. Oslo, Norway: Norwegian Pollution Control Authority (SFT); 67 pp.
- Mari, M., Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2008b.** Monitoring PCDD/Fs, PCBs and metals in ambient air of an industrial area of Catalonia, Spain. *Chemosphere* 73, 990-998.
- Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadaló, J., domingo, J.L., 2008a.** Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere* 70, 1637-1643.
- Mariani, G., Canuti, E., Castro-Jiménez, J., Christoph, E.H., Eisenreich, S.J., Hanke, G., Skejo, H., Umlauf, G., 2008.** Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PBDE concentrations and profile in air, precipitation, settling material and sediments. *Chemosphere* 73, S114-S121.
- Martínez. K., Austrui, J-R., Jover, E., Ábalos, M., Rivera, J., Abad, E., 2010.** Assessment of the emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from an industrial area over a nearby town using selective wind direction sampling device. *Environmental Pollution* 158, 764-769.
- Mayer, H., 1999.** Air pollution in cities. *Atmospheric Environment* 33, 4029-4037.
- MCV, 2014.** (<http://www.mcvsa.com/>) (Consultado el 11/07/2014).
- Melymuk, L., Robson, M., Helm, P.A., Diamond, M.A., 2011.** Evaluation of passive air sampler calibrations: selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. *Atmospheric Environment* 45, 1867-1875.
- Menichini, E., Iacovella, N., Monfredini, F., Turrio-Baldassarri, L., 2007.** Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at regional background site in central Italy and at urban site in Rome. *Chemosphere* 69, 422-434.
- 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.
- Möller, A., Xie, Z., Cai, M., Zhong, G., Huang, P., Cai, M., Sturm, R., he, J., Ebinghaus, R., 2011.** Polybrominated diphenyl ethers vs. alternate brominated flame retardants and

- dechloranes from East Asia to the Arctic. *Environmental Science and Technology* 45, 6793-6799.
- Montie, E.W., Letcher, R.J., Reddy, C.M., Moore, M.J., Rubinstein, B., Hahn, M.E., 2010.** Brominated flame retardants and organochlorine contaminants in winter flounder, harp and hooded seals, and North Atlantic right whales from the Northwest Atlantic Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 1160-1169.
- Muir, D. De Wit, C., 2010.** Trends of legacy and new persistent organic pollutants in the circumpolar arctic: Overview, conclusions, and recommendations. *Science of the Total Environment* 408, 3040-3051.
- Muir, D., Howard, P.H., Meylan, W., 2009.** Identification of new possible PB&T substances important in the Great Lakes region by screening of chemicals in commerce. Report to US EPA Great Lakes National Program Office, WSTD Contribution N° 09-045.
- Namieśnik, J., Zabiegala, B., Kot-Wasik, A., Partyka, m., Wasik, A., 2005.** Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381, 279-301.
- NATO, 1988.** (North Atlantic Treaty Organization). International toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Report number 176, August 1988. Committee on Challenges of Modern Society (CCMS).
- Navarro, I., de la Torre, A., Sanz, P., Pro, J., Carbonell, G., Martínez, M.A., 2016.** Bioaccumulation of emerging organic compounds (perfluoroalkyl substances and halogenated flame retardants) by earthworms in biosolid amended soils. *Environmental Research* 149, 32-39.
- Ni, H.G., Zeng, H., Zeng, E.Y., 2011.** Sampling and analytical framework for routine environmental monitoring of organic pollutants. *Trends in Analytical Chemistry* 30, 1549-1559.
- Nothstein, G.L., Hahne, R.M., Spence, M.W., 2000.** Evaluation of the cost-effectiveness of various passive monitors and active monitors for industrial hygiene sampling. *American Industrial Hygiene Association Journal* 61, 64-68.
- Oberdörster, G., 2001.** Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 74, 1-8.

- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., 2005.** Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. Review. Environmental Health Perspectives 113 (7), 823-839.
- Ockenden, W.A., Jaward, F.M., Jones, K.C., 2001.** Atmospheric sampling of persistent organic pollutants: needs, applications and advances in passive air sampling techniques. The Scientific World 1, 557-575.
- Offenberg, J.H., Baker, J.E., 1999.** Influence of Baltimore's urban atmosphere on organic contaminants over the Northern Chesapeake Bay. Journal of the Air and Management Association 49, 959-965.
- Oh, J.E., Chang, Y.S., Kim, E.J., Lee, D.W., 2002.** Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in different sizes of airborne particles. Atmospheric environment 36, 5109-5117.
- OSPAR, 2014.** OSPAR Convention.(<http://www.ospar.org/>). (Work areas > Hazardous substances > Chemicals for priority action).
- OxyChem, 2007.** Dechlorane Plus manual. (<http://www.oxy.com>, consultado el 10/03/2017).
- Palmes, E.D. y Gunnison, A.F., 1973.** Personal monitoring device for gaseous contaminants. American Industrial Hygiene Association Journal 34, 78-81.
- Pankow, J.F., 1994a.** An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. Atmospheric Environment 28, 185-188.
- Pankow, J.F., 1994b.** An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. Atmospheric Environment 28, 189-193.
- Pankow, J.F., 1997.** Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. Atmospheric Environment 21, 2275-2283.
- Pettigrew, A., 1994.** Halogenated Flame retardants. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed. New York, John Wiley & Sons, vol. 10, pp. 954-976.
- POPRC-12/4.** (Persistent Organic Pollutants Review Committee). (<http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Chemicals/tabid/243/Default.aspx>) (Consultado 3/03/2016).

- Pöschl, U., 2005.** Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie Int. Ed.* 44, 7520-7540.
- Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., Focardi, S., 2004.** Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a North-South transect in Chile. *Environmental Science and Technology* 38, 6529-6537.
- Qi, H., Liu, L., Jia, H., Li, Y.F., Ren, N.Q., You, H., Shi, X., Fan, L., Ding, Y., 2010.** Dechlorane Plus in surficial water and sediment in a Northeastern Chinese river. *Environmental Science and Technology* 44(7), 2305-2308.
- Qiu, X. y Hites, R.A., 2008.** Dechlorane Plus and other flame retardants in tree bark from the northeastern United States. *Environmental Science and Technology* 42, 31-36.
- Qiu, X., Zhu, T., Hu, J., 2010.** Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and other flame retardants in the atmosphere and water from Taihu Lake, East China. *Chemosphere* 80, 1207-1212.
- Raun, L.H., Correa, O., Rifai, H., Suarez, M., Koenig, L., 2005.** Statistical investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Houston, Texas. *Chemosphere* 60, 973-989.
- RD 1378/1999,** Real Decreto de 27 de agosto, por el que se establecen medidas para la eliminación y gestión de los policlorobifenilos, policloroterfenilos y aparatos que los contengan. *Boletín Oficial del estado* número 206, de 28.8.1999, pp. 31911-31914.
- RD 1406/1989.** Real decreto 1406/1989, de 10 de noviembre, por el que se imponen limitaciones a la comercialización y al uso de ciertas sustancias y preparados peligrosos. *B.O.E* nº 278 de 20 de noviembre de 1989, 36363-36365.
- RD 219/2013,** Real Decreto de 22 de marzo, sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos. *Boletín Oficial del estado* número 71, de 23.3.2013, pp. 22935-22954.
- RD 314/2006,** de 17 de marzo, por el que se aprueba el Código Técnico de la Edificación. *B.O.E.* nº 74, p. 11.816 – 11.831.
- RD 508/2007,** Real Decreto de 20 de abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas. Ministerio de medio Ambiente. *Boletín Oficial del estado* número 96, de 21.4.2007, pp. 17686-17703.

RD 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. B.O.E. nº 251, Sec. I., p. 85.173-85.276.

RD 815/2013, Real Decreto de 18 de octubre, por el que se aprueba el reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. Boletín Oficial del estado número 251, de 19.10.2013, pp. 85173-85276.

Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Boletín Oficial del estado número 25, de 29.01.2011, Sec. I, pp. 9574-9626.

Reglamento (CE) N° 166/2006 del parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de enero de 2006, relativo al establecimiento de un registro europeo de emisiones y transferencias de contaminantes y por el que se modifican las directivas 91/689/CEE y 96/61/CE del Consejo. Diario Oficial de la Unión Europea, L 33 de 4/2/2006, p. 1-17.

Reglamento (CE) N° 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril de 2004, sobre contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la Directiva 79/117/CE. Diario Oficial de la Unión Europea, L 158 de 30/4/2004, p. 7-49.

Reglamento (UE) N° 649/2012 del parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de julio de 2012, relativo a la exportación e importación de productos químicos peligrosos (refundición). Diario Oficial de la Unión Europea, L 201 de 27/7/2012, p. 60-106.

Reglamento UE 2017/227 de la Comisión de 9 de febrero de 2017 que modifica, por lo que respecta al bis(pentabromofenil)éter, el Anexo XVII del reglamento (CE) nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH). (D.O.U.E L35 6-9).

Reglamento (UE) 756/2010 de la Comisión, de 24 de agosto de 2010, por el que se modifica el reglamento (CE) N° 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre contaminantes orgánicos persistentes, en lo que se refiere a los anexos IV y V. DOUE L 223 de 25.08.2010.

Reglamento (UE) 757/2010 de la Comisión, de 24 de agosto de 2010, por el que se modifica el reglamento (CE) N° 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre

contaminantes orgánicos persistentes, con respecto a los anexos I y III. DOUE L 223 de 25.08.2010.

Reglamento (UE) 519/2012 de la Comisión, de 19 de junio de 2012, por el que se modifica el reglamento (CE) N° 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre contaminantes orgánicos persistentes, con respecto al anexo I. DOUE L 159 de 20.06.2012.

Ren, G., Yu, Z., Ma, S., Li, H., Peng, P., Sheng, G., Fu, G., 2009. Determination of Dechlorane Plus in serum from electronics dismantling workers in South China. *Environmental Science and Technology* 43(24), 9453-9457.

Ren, N., Sverko, E., Li, Y.F., Zhang, Z., Harner, T., Wang, D., Wan, X., MacCarty, B.E., 2008. Levels and isomer profiles of Dechlorane Plus in Chinese air. *Environmental science and Technology* 42, 6476-6480.

Rjabova, J., Bartkevics, V., Zacs, D., 2016. The occurrence of Dechlorane Plus and related norbornene-based flame retardants in Baltic wild salmon (*Salmo salar*). *Chemosphere* 147, 210-217.

Ryan, J.V., Gullet, B.K., 2000. On-road emission sampling of a heavy-duty diesel vehicle for polychlorinated dibenzo-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Environmental Science and Technology* 34, 4483-4489.

Salamova, A. y Hites, R.A., 2010. Evaluation of tree bark as passive atmospheric sampler for flame retardants, PCBs, and organochlorine pesticides. *Environmental Science and Technology* 44, 6196-6201.

Saral, A., Gunes, G., Karadeniz, A., Goncaloglu, B.I., 2015. Gas/particle partitioning of PCDD/F compounds in the atmosphere of Istanbul. *Chemosphere* 118, 246-252.

Schechter, A., Birnbaum, L., Ryan, J.J., Constable, J.D., 2006. Dioxins: An overview. *Environmental Research* 101, 419-428.

Schwarz, M., Buchmann, A., Stinchcombe, S., Kalkuhl, A., Bock, K., 2000. Ah receptor ligands and tumor promotion: survival of neoplastic cells. *Toxicol. Lett.* 69, 112-113.

Seethapathy, S., Górecki, T., Li, X., 2008. Passive sampling in environmental analysis. Review. *Journal of Chromatography A* 1184, 234-253.

- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N., 2006.** Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change. Second Edition. John Wiley and Sons, Inc.
- Shen, L., Reiner, E.J., MacPherson, K.A., Kolic, T.M., Sverko, E., Helm, P.A., Bhavsar, S.P., Brindle, I.D., Marvin, C.H., 2010.** Identification and screening analysis of halogenated norbornene flame retardants in the Laurentian Great Lakes: Dechloranes 602, 603 and 604. *Environmental Science and Technology* 44, 760-766.
- Shen., L., Reiner, E.J., Helm, P.A., Marvin, C.H., Hill, B., Zhang, X., MacPherson, K., Kolic, T.M., Tomy, G.T., Brindle, I.D., 2011.** Historic trends of dechloranes 602, 603, 604, Dechlorane Plus and other Norbornene Derivatives and Their Bioaccumulation Potential in Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol* 45, 3333-3340.
- Shi, T., Chen, S.J., Luo, X.J., Zhang, X.L., Tang, C.M., Luo, Y., Ma, Y.J., Wu, J.P., Peng, X.Z., Mai, B.X., 2009.** Occurrence of brominated flame retardants other than polybrominated diphenyl ethers in environmental and biota samples from Southern China. *Chemosphere* 74, 910-916.
- Shih, Y.H., y Wang, C.K., 2009.** Photolytic degradation of polybromodiphenyl ethers under UV lamp and solar irradiations. *J. Hazard Mater* 165, 34-38.
- Shin, M., Duncan, B., Seto, P., Falleta, P., Lee, D.Y., 2010.** Dynamics of selected pre-existing polybrominated diphenylethers (PBDEs) in municipal wastewater sludge under anaerobic conditions. *Chemosphere* 78, 1220-1224.
- Shin, S.K., Kim, K.S., You, J.C., Song, B.J., Kim, J.G., 2006.** Concentration and congener patterns of polychlorinated biphenyls in industrial and municipal waste incinerator flue gas, Korea. *Journal of Hazardous Materials A* 133, 53-59.
- Shiu, W.Y. y Ma, K.C., 2000.** Temperature dependence of Physical-chemical properties of selected chemicals of environmental interest. II. Chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 29, 387-462.
- Shoeib, M. y Harner, T., 2002.** Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology* 36, 4142-4151.
- Shoeib, M., Harner, T., Ikonomou, M., Kannan, K., 2004.** Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and

- polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Science and Technology* 38, 1313-1320.
- Siddiqui, M.A., Laessig, R.H., Reed, K.D., 2003.** Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): New Pollutants-Old diseases. Review. *Clinical Medicine and Research* 1 (4), 281-290.
- Simcik, M.F., Zhang, H.X., Eisenreich, S.J., Franz, T.P., 1997.** Urban contamination of Chicago/coastal Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAGs during AEOLOS. *Environmental Science and Technology* 31, 2141-2147.
- Simcik, M.F., Franz, T.P., Zhang, H., Eisenreich, S.J., 1998.** Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: States of equilibrium. *Environ. Sci. Technol.* 32, 251–257. doi:10.1021/es970557n.
- Sjödin, A., Carlsson, H., Thuresson, K., Sjölin, S., Bergman, A., Östman, C., 2001.** Flame Retardants in Indoor Air at an Electronics Recycling Plant and at Other Work Environments. *Environmental Science and Technology* 35, 448-454.
- Srogi, K., 2008.** Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in environmental and human samples: a review. *Environmental Chemistry Letters* 6, 1-28.
- St-Amand, A.D., Mayer, P.M., Blais, J.M., 2008.** Seasonal trends in vegetation and atmospheric concentrations of PAHs and PBDEs near a sanitary landfill. *Atmospheric Environment* 42, 2948-2958.
- Stohs, S.J., 2014.** Polychlorinated Biphenyls (PCBs). Reference Module in Biomedical Sciences. *Encyclopedia of Toxicology* (Third Edition) pp. 1035-1037.
- Strandberg, B., Dodder, N.G., Basu, I., Hites, R.A., 2001.** Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air. *Environmental Science and Technology* 35, 1078-1083.
- Sühling, R., Möller, A., Freese, M., Pohlmann, J.D., Wolschke, H., Sturm, R., Xie, Z., Hanel, R., Ebinghaus, R., 2013.** Brominated flame retardants and dechloranes in eels from german rivers. *Chemosphere* 90, 118-124.
- Sverko, E., Tomy, G.T., Reiner, E.J., Li, Y.F., McCarry, B.E., Arnot, J.A., Law, R.J., Hites, R.A., 2011.** Dechlorane Plus and Related Compounds in the Environment: A review. *Environmental Science and Technology* 45, 5088-5098.

- Syed, J.H., Malik, R.N., Li, J., Wang, Y., Xu, Y., Zhang, G., Jones, K.C., 2013.** Levels, profile and distribution of Dechlorane plus (DP) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the environment of Pakistan. *Chemosphere* 93, 1646-1653.
- Takasuga, T., Kumar, K.S., Noma, Y., Sakai, S., 2005.** Chemical Characterization of Polychlorinated Biphenyls, -Dibenzo-*p*-Dioxins, and -Dibenzofurans in Technical Kanechlor PCB formulations in Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 49, 385-395.
- Takasuga, T., Senthilkumar, K., Matsumura, T., Shiozaki, K., Sakai, S.I., 2006.** Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 62, 469-484.
- Tang, H. P-O., 2013.** Recent development in analysis of persistent organic pollutants under the Stockholm Convention. *Trends in analytical chemistry* 45, 48-66.
- Tasdemir, Y., Vardar, N., Odabasi, M., Holsen, T.M., 2004.** Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. *Environmental Pollution* 131, 35-44.
- Thoma, H., Hauschulz, G., Knorr, E., Hutzinger, O., 1987.** Polybrominated dibenzofurans (PBDFs) and dibenzodioxins (PBDDs) from the pyrolysis of neat brominated diphenylethers. *Chemosphere* 16, 277-285.
- Tian, M., chen, S.J., Wang, J., Zheng, X.B., Luo, X.J., Mai, B.X., 2011.** Brominated flame retardants in the atmosphere of e-waste and rural sites in Southern China: seasonal variation, temperature dependence, and gas-particle partitioning. *Environmental Science and Technology* 45, 8819-8825.
- Tomy, G.T., Palace, V.P., Pleskach, K., Ismail, N., Oswald, T., Danell, R. et al., 2007b.** Dietary exposure of juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane: bioaccumulation parameters, biochemical effects, and metabolism. *Environmental Science and technology* 41, 4913-4918.
- Tomy, G.T., Pleskach, K., Ismail, N., Whittle, D.M., Helm, P.A., Sverko, E., Zaruk, D., Marvin, C.H., 2007a.** Isomers of Dechlorane Plus in Lake Winnipeg and Lake Ontario food webs. *Environmental Science and Technology* 41, 2249-2254.
- Tomy, G.T., Thomas, C.R., Zidane, T.M., Murison, K.E., Pleskach, K., Hare, J., Arsenault, B., Marvin, C.H., Sverko, E., 2008.** Examination of isomer specific bioaccumulation

- parameters and potential in vivo hepatic metabolites of *syn*- and *anti*-Dechlorane Plus isomers in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Environ. Sci. Technol. 42, 5562-5567.
- Tuduri, L., Millet, M., Briand, O., Montury, M., 2012.** Passive air sampling of semi-volatile organic compounds. Trends in analytical chemistry 31, 38-49.
- Tung, J.W.T., Yu, J.Z., Lau, A.K.H., Louie, P.K.K., 2005.** Abundance and sources of ambient dioxins in Hong Kong: a review of dioxin measurements from 1997 to 2001. Chemosphere 59, 1387-1398.
- UBA, 1999.** Bericht des Umweltbundesamtes. Die Polybromierten Diphenylether (PBDE) als Wichtige Vertreter Bromhaltiger Flammschutzmittel –Sach- Stand und Mabnahmcorschläge. Federal Environmental Agency, Germany.
- UNE 77213:1997.** Calidad del aire. Definiciones de las fracciones de los tamaños de partículas para el muestreo asociado a problemas de salud.
- UNECE, 1979.** United Nations Economic Commission for Europe, Geneva Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (1979). (http://www.unece.org/env/lrtap/lrtap_h1.html). (Consultado el 15/10/2015).
- UNECE, 1998.** United Nations Economic Commission for Europe, Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs) (1998). (http://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.html). (Consultado el 15/10/2015).
- UNECE, 2009.** United Nations Economic Commission for Europe. The 1998 Protocol on Persistent Organic Pollutants, Including Amendments Adopted by the Parties on 18 December 2009. (<http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/full%20text/ece.eb.air.104.e.pdf>). (Consultado el 15/10/2015).
- 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 de los métodos de medida al de referencia. (equivalente a EN 12341:1998).
- 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. (Equivalente a EN 14907:2005).

- UNE-EN 1948-3:2007.** Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración másica de PCDD/PCDF y PCB similares a dioxinas. Parte 3: Identificación y cuantificación de PCDD/PCDF.
- UNE-EN 1948-4:2011+A1.** Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración másica de PCDD/PCDF y PCB similares a dioxinas. Parte 4: Muestreo y análisis de PCB de tipo dioxina.
- UNEP, 1989.** United Nations Environment Programme, Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal. (<http://www.basel.int/>). (Consultado el 10/01/2015).
- UNEP, 1998.** United Nations Environment Programme, Rotterdam Convention on the Prior Informed Consent Procedure for Certain Hazardous Chemicals and Pesticides in International Trade. (<http://www.pic.int/>) (Consultado el 10/01/2015).
- UNEP, 2001.** United Nations Environment Programme, Stockholm. Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). (<http://chm.pops.int/>). (Consultado el 24/08/2014).
- UNEP, 2013.** Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants. United Nations Environment Programme. UNEP/POPS/COP.6/INF/31. (<http://chm.pops.int>).
- US EPA, 1985.** United States Environmental Protection Agency. Pentabromoethylbenzene: proposed test rule. Fed. Regist. 50 (219), 46785-46796.
- US EPA, 1994.** Method 1613. Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. United States Environmental Protection Agency, October 1994.
- US EPA, 1997.** US Environmental Protection Agency Exposure Factors Handbook. Washington, DC: National Center for Environmental.
- US EPA, 1999.** Harles, B., Wimberry, W.T. Jr., Radolovich, G., Horrigan, M. Compendium Method TO-9A. Determination of polychlorinated, polybrominated and brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air. In: Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, second edition (EPA/625/R-96/010b). Center for environmental research information, United States Environmental Protection Agency.

- US EPA, 2004.** United States Environmental Protection Agency. Robust summaries and test plans: Dechlorane Plus CAS No. 13560-89-9.
- US EPA, 2008a.** Toxicological Review of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl Ether (BDE-47), Integrated Risk Information System (IRIS).
- US EPA, 2008b.** Toxicological Review of 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl Ether (BDE-153), Integrated Risk Information System (IRIS).
- US EPA, 2008c.** Toxicological Review of 2,2',4,4',5 -pentabromodiphenyl Ether (BDE-99), Integrated Risk Information System (IRIS).
- US EPA, 2010.** Toxicological Review of Decabromodiphenyl ether (BDE-209), Integrated risk information System (IRIS). <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0070tr.pdf>
- US EPA, 2011.** United States Environmental Protection Agency. Persistent, Bioaccumulative and Toxic (PBT) Chemical Program. Mirex. (<http://www.epa.gov/pbt/pubs/mirex.htm>). (Consultado el 10-12-14).
- US EPA, 2014.** United States Environmental Protection Agency. Technical Fact Sheet- Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polybrominated Biphenyls (PBBs). January 2014. EPA 505-F-14-006. (http://www2.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/ffrofactsheet_contaminant_perchlorate_january2014_final_0.pdf) (Consultado el 05/12/2014).
- US EPA, 2017.** Estimation Programs Interface SuiteTM (EPI SuiteTM) for Microsoft Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA. (Consultado el 14/03/2017)
- Vallack, H.W., Bakker, D.J., Brandt, I., Broström-Lunden, E., Brouwer, A., Bull, K.R. et al., 1998.** Controlling persistent organic pollutants – what next? *Environmental Toxicology and Pharmacology* 6, 143-175.
- Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., et al., 1998.** Toxic equivalence factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106, 775-792.
- Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., de Vito, M., Farland, W., Feeley, M., et al., 2006.** The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. *Toxicological Sciences* 93 (2), 223-241.

- Venier, M., Hites, R.A., 2008.** Flame retardants in the atmosphere near the Great Lakes. *Environmental Science and Technology* 42, 4745-4751.
- Venier, M., Ma, Y., Hites, R.A., 2012.** Bromobenzene flame retardants in the Great Lakes atmosphere. *Environmental Science and Technology* 46, 8653-8660.
- Venier, M., Wierda, M., Bowerman, W.W., Hites, R.A., 2010.** Flame retardants and organochlorine pollutants in bald eagle plasma from the Great Lakes region. *Chemosphere* 80, 1234-1240.
- Vogel, M., 2005.** Sampling of airborne pollutants: strategies and developments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381, 84-86.
- Von Stackelberg, K., 2011.** PCBs. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. *Encyclopedia of Environmental Health* pp. 346-356.
- Wang, D.G., Yang, M., Qi, H., Sverko, E., Ma, W.L., Li, Y.F., Alaei, M., Reiner, E.J., Shen, L., 2010b.** An Asia-specific source of Dechlorane Plus: concentration, isomer profiles, and other related compounds. *Environmental Science and Technology* 44, 6608-6613.
- Wang, L.C., Lee, W.J., Lee, W.S., Chang-Chien, G.P., 2010c.** Emission estimation and congener-specific characterization of polybrominated diphenyl ethers from various stationary and mobile sources. *Environmental Pollution* 158, 3108-3115.
- Wang, L.C., Lee, W.J., Lee, W.S., Chang-Chien, G.P., 2011b.** Polybrominated diphenyl ethers in various atmospheric environments of Taiwan: their levels, source identification and influence of combustion sources. *Chemosphere* 84, 936-942.
- Wang, M.S., Chen, S.J., Huang, K.L., Lai, Y.C., Chang-Chien, G.P., Tsai, J.H., 2010a.** Determination of levels of persistent organics pollutants (PCDD/Fs, PBDD/Fs, PBDEs, PCBs and PBBs) in atmosphere near a municipal solid waste incinerator. *Chemosphere* 80, 1220-1226.
- Wang, W., Qin, S., Song, Y., Xu, Q., Ni, Y., Chen, J., Zhang, X., Mu, J., Zhu, X., 2011a.** Pollution level and distribution of PCDD/PCDF congeners between vapor phase and particulate phase in winter air of Dalian, China. *Journal of Environmental Sciences* 23 (Supplement) S36-S39.
- Wang, Y., Jiang, G., Lam, P.K.S., Li, A., 2007.** Polybrominated diphenyl ether in the East Asian environment: a critical review. *Environment International* 33, 963-973.

- Wang, D., Alaei, M., Byer, J.D., Brimble, S., Pacepavicius, G., 2013.** Environment Human health risk assessment of occupational and residential exposures to dechlorane plus in the manufacturing facility area in China and comparison with e-waste recycling site. *Sci. Total Environ.* 445–446, 329–336.
- Wania, F. y Mackay, D., 1996.** Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science and Technology* 30, 390-396.
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., 2003.** Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1352e1359.
- Waters., E.M., Huff, J.E., Gerstner, H.B., 1977.** Mirex. An Overview. *Environmental Research* 14, 212-222.
- WFPHA, 2000.** Persistent organic pollutants and human health. Orris, P., Chary, L.K., Perry, K., Asbury, J. World Federation of Public Health Associations. Persistent Organic Pollutants Project.
- WHO, 1984.** Mirex. Environmental Health Criteria 44. World Health Organization, Geneva. (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc44.htm>) (Consultado el 15/12/2014).
- WHO, 1993.** Polychlorinated biphenyls and terphenyls. Environmental Health Criteria 140. World Health Organization, Geneva. (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc140.htm#2.2.1>) (Consultado el 15/12/2014).
- WHO, 1994a.** Polybrominated biphenyls. Environmental Health Criteria 192. World Health Organization, Geneva.
- WHO, 1994b.** Brominated diphenyl ethers. Environmental Health Criteria 162. World Health Organization, Geneva.
- WHO, 1997.** Flame retardants: a general introduction. Environmental Health Criteria 192. World Health Organization, Geneva.
- WHO, 1998.** Assessment of the health risk of dioxins: reevaluation of the tolerable daily intake (TDI).

- WHO, 2000a.** Chapter 5.11. Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. In: Air Quality Guidelines – Second Edition. World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO, 2000b.** Chapter 5.10. Polychlorinated biphenyls (PCBs). In: Air Quality Guidelines – Second Edition. World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark(http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0016/123064/AQG2ndEd_5_10PCBs.PDF). (Consultado el 15/12/2014).
- WHO, 2005.** Effects of air pollution on children's health and development. A review of the evidence. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO, 2006a.** Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO, 2006b.** Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO, 2007.** Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. Convention task force on the health aspects of air pollution. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO, 2008.** Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO, 2013a.** Review of the Evidence on Health Aspects of Air Pollution. REVIHAAP project. Technical Report. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO, 2013b.** State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals 2012. Bergman, A., Heindel, J.J., Jobling, S., Kidd, K.A., Zoeller, R.T., (Eds.). World Health Organization.
- Wilson, W.E., Chow, J.C., Claiborn, C., Fusheng, W., Engelbrecht, J., Watson, J.G., 2002.** Monitoring of particulate matter outdoors. Chemosphere 49, 1009-1043.
- Wong, A., Lei, Y.D., Alaee, M., Wania, F., 2001.** Vapor pressures of the polybrominated diphenyl ethers. Proceedings of the Second International Workshop on Brominated

- Flame Retardants, 14-16 May, 2001. Stockholm, Sweden: The Swedish Chemical Society, 195-198.
- Wu, J.P., Zhang, Y., Luo, X.J., Wang, J., Chen, S.J., Guan, J.T., Mai, B.X., 2010.** Isomer-specific bioaccumulation and trophic transfer of Dechlorane Plus in the freshwater food web from a highly contaminated site, South China. *Environmental Science and Technology* 44, 606-611.
- Wu, J-P., Guan, Y.T., Zhang, Y., Luo, X.J., Zhi, H., Chen, S.J. et al., 2011.** Several current-use non-PBDE brominated flame retardants are highly bioaccumulative: evidence from field determined bioaccumulation factors. *Environment International* 37, 210-215.
- Xian, Q., Shabana, S., Li, T., Feng, Y.L., Takser, L., Zhu, J., 2011.** Sources and environmental behavior of Dechlorane Plus – A review. *Environment International* 37 (7), 1273-1284.
- Xie, Z., Ebinghaus, R., 2008.** Analytical methods for the determination of emerging organic contaminants in the atmosphere. Review. *Analytica Chimica Acta* 610, 156-178.
- Xu, W., Wang, X., Cai, Z., 2013.** Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: a review. *Analytica Chimica Acta* 790, 1-13.
- Yamasaki, H., Kuwata, K., Miyamoto, H., 1982.** Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental. Science and Technology* 16, 189–194. doi:10.1021/es00098a003.
- Yang, M., Jia, H.L., Ma, W.L., Qi, H., Cui, S., Li, Y.F., 2012.** Levels, compositions and gas-particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers and Dechlorane Plus in air in a Chinese Northeastern city. *Atmospheric Environment* 55, 73-79.
- Yang, M., Qi, H., Jia, H.L., Ren, N.Q., Ding, Y.S., Ma, W.L., Liu, L.Y., Hung, H., Sverko, E., Li, Y.F., 2013.** Polybrominated diphenyl ethers in air across China: Levels, compositions, and gas-particle partitioning. *Environmental Science and Technology*. 47, 8978–8984.
- Zhang, K., Zhang, B.-Z., Li, S.-M., Wong, C.S., Zeng, E.Y., 2012.** Calculated respiratory exposure to indoor size-fractioned polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban environment. *Science of the Total Environment* 431, 245-251.
- Zhang, X., Zheng, M., Liang, Y., Liu, G., Zhu, Q., Gao, L., Liu, W., Xiao, K., Sun, X., 2016.** Particle size distributions and gas–particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-

dioxins and dibenzofurans in ambient air during haze days and normal days. *Science of the Total Environment*. 573, 876–882.

Zhu, J., Feng, Y.L., Shoeib, M., 2007. Detection of Dechlorane Plus in residential indoor dust in the city of Ottawa, Canada. *Environmental Science and Technology* 41, 7694-7698.

Zhu, L. y Hites, R.A., 2006. Brominated flame retardants in tree bark from North America. *Environmental Science and Technology* 40, 3711-3716.

Zúñiga, I. y Crespo, E., 2010. *Meteorología y Climatología*. Editorial UNED, 11 marzo 2010, 269 páginas.

CAPÍTULO 7- ANEXOS

7.- ANEXOS

7.1.- Anexo I: Condiciones meteorológicas de los muestreos

Anexo I. Tabla 1 Condiciones meteorológicas registradas durante las campañas de muestreo (año 2013)

Muestreos con CAPTADORES ACTIVOS (MA)																			
Estación	Invierno				Primavera				Verano						Otoño				
Muestreo	MA1	MA2	MA3	X̄ ± DT	MA4	MA5	MA6	X̄ ± DT	MA7	MA8	MA9	MA10	MA11	X̄ ± DT	MA12	MA13	MA14	MA15	X̄ ± DT
Fecha (día-mes) (inicio 21h/ fin 7h)	28-01/ 30-01	04-02/ 06-02	13-02/ 15-02		17-04/ 19-04	22-04/ 24-04	22-05/ 24-05		26-06/ 28-06	03-07/ 05-07	10-07/ 12-07	17-07/ 19-07	24-07/ 26-07		15-10/ 17-10	28-10/ 30-10	05-11/ 07-11	12-11/ 14-11	
T inf (°C)	5,4	8,7	9,7	7,9 ± 1,8	20,4	14,0	15,7	16,7 ± 2,7	24,3	28,4	27,6	26,3	28,8	27,1 ± 1,6	17,1	11,9	16,1	14,4	14,9 ± 2,0
T sup (°C)	7,6	10,5	11,1	9,7 ± 1,5	21,6	14,5	15,6	17,3 ± 3,1	23,9	28,3	27,7	26,3	29,0	27,1 ± 1,8	17,3	12,0	16,3	14,8	15,1 ± 2,0
Dirección Viento (sector)	SO	ONO	SSO	SSO*	SO	NE	ENE	NE*	NE	NE	NE	NE	SO	NE*	SO	NNE	OSO	NE	NE*
Velocidad Viento (m/s)	1,6	2,7	2,0	2,1 ± 0,5	2,9	4,2	3,6	3,6 ± 0,6	4,5	5,4	4,0	4,3	3,5	4,4 ± 0,6	1,7	3,9	2,8	5,4	3,5 ± 1,4
Humedad relativa (%)	72	64	66	67 ± 4	44	42	46	44 ± 2	25	33	31	36	26	30 ± 4	72	56	71	62	65 ± 7
Presión (hPa)	949	946	943	946 ± 2	941	941	939	940 ± 1	943	942	935	940	937	939 ± 3	944	942	942	944	943 ± 1
Radiación solar (W/m²)	267	300	301	289 ± 16	533	531	509	524 ± 11	578	503	394	470	514	492 ± 60	318	317	300	192	282 ± 52
Muestreos con CAPTADORES PASIVOS (MP)																			
Muestreo	MP1		MP2		MP3		MP4		MP5		MP6		MP7		MP8				
Fecha (día-mes)	(14-01 / 14-02)		(14-01 / 14-03)		(17-04 / 07-05)		(17-04 / 17-06)		(03-07 / 05-08)		(03-07 / 03-09)		(18-10 / 20-11)		(18-10 / 20-12)				
T inf (°C)	6,6 ± 3,2		6,8 ± 3,2		13,9 ± 5,3		15,4 ± 6,0		26,9 ± 4,8		26,4 ± 4,9		11,7 ± 4,7		8,6 ± 5,3				
T sup (°C)	7,6 ± 2,9		7,6 ± 3,0		14,5 ± 5,1		15,8 ± 5,8		27,0 ± 4,4		26,5 ± 4,6		12,1 ± 4,3		9,6 ± 4,5				
Dirección Viento (sector)	ONO		SO ≈ OSO		NE		NE		NE		NE		SO > NE		NE				
Velocidad Viento (m/s)	4,7 ± 3,0		4,5 ± 2,7		3,8 ± 2,3		3,9 ± 2,3		3,7 ± 1,8		3,8 ± 1,9		3,1 ± 2,2		3,1 ± 2,1				
Humedad relativa (%)	67 ± 18		70 ± 18		54 ± 20		51 ± 20		31 ± 14		32 ± 14		67 ± 17		65 ± 18				
Presión (hPa)	939 ± 9		936 ± 8		937 ± 6		937 ± 5		939 ± 3		939 ± 3		941 ± 4		943 ± 5				
Radiación solar (W/m²)	259 ± 180		254 ± 190		427 ± 292		460 ± 301		531 ± 295		517 ± 288		261 ± 190		259 ± 173				

* Dirección más frecuente; T inf = temperatura a 4 metros de la superficie, situada a 660 metros sobre el nivel del mar; T sup = temperatura a 54 m de la superficie; $\bar{X} \pm DT$ = media $\pm$ desviación típica

Anexo I. Figura 1. Frecuencias de la dirección del viento (sector) durante las campañas de muestreo (CAV = captador de alto volumen; PAS = captador pasivo)

7.2.- Anexo II: Principales características de los compuestos analizados y relación de patrones utilizados

Anexo II. Tabla 1 Principales características de los compuestos analizados (peso molecular y coeficiente octanol-aire, log K_{OA}) de determinados congénere de PCB, PBDE, PCDD/F, PBB (BB-153) y decloranes a varias temperaturas

Familia de contaminantes	Congénere	Grupo de homólogos	Peso molecular (g/mol)	log K_{OA}				
				Invierno (8°C)	Primavera (17 °C)	Verano (27 °C)	Otoño (15 °C)	Anual (18°C)
noPCB	PCB 77	tetra-CB	292	-	-	-	-	9,96 ¹
	PCB 126	penta-CB	327	-	-	-	-	10,61 ¹
moPCB	PCB 118	penta-CB	327	10,75	10,28	9,76	10,38	10,22
	PCB 114	penta-CB	327	10,86	10,38	9,84	10,48	10,32
	PCB 105	penta-CB	327	11,01	10,51	9,96	10,61	10,45
	PCB 156	hexa-CB	361	11,75	11,16	10,51	11,28	11,08
	PCB 189	hepta-CB	396	12,46	11,78	11,04	11,92	11,70
iPCB	PCB-28	tri-CB	258	-	-	7,71 ³	-	-
	PCB-52	tetra-CB	292	-	-	8,18 ³	-	-
	PCB-101	penta-CB	327	9,95	9,50	9,02	9,59	9,44
	PCB-153	hexa-CB	361	-	-	-	-	10,04*
	PCB-138	hexa-CB	361	10,95	10,47	9,94	10,57	10,41
	PCB-180	hepta-CB	396	11,55	11,04	10,48	11,14	10,97
PBB	BB-153	hexa-BB	628	13,09	12,52	11,89	12,64	12,45
PBDE	BDE-17	tri-BDE	407	10,08	9,66	9,23	9,75	9,62
	BDE-28	tri-BDE	407	10,30	9,87	9,42	9,96	9,83
	BDE-47	tetra-BDE	486	11,57	11,01	10,42	11,13	10,95
	BDE-66	tetra-BDE	486	11,96	11,35	10,71	11,48	11,29
	BDE-77	tetra-BDE	486	11,88	11,33	10,76	11,45	11,28
	BDE-100	penta-BDE	565	12,25	11,64	11,02	11,77	11,59
	BDE-99	penta-BDE	565	12,29	11,76	11,22	11,88	11,71
	BDE-85	penta-BDE	565	12,75	12,16	11,55	12,29	12,11
	BDE-126	penta-BDE	565	13,22	12,55	11,85	12,69	12,48
	BDE-154	hexa-BDE	643	12,93	12,38	11,82	12,50	12,33
	BDE-153	hexa-BDE	643	12,87	12,30	11,71	12,43	12,25
	BDE-156	hexa-BDE	643	13,05	12,47	11,86	12,60	12,41
	BDE-183	hepta-BDE	722	12,92	12,40	11,86	12,51	12,35
	BDE-209	Deca-BDE	959	-	-	14,98 ²	-	-
Decloranes	DP	Nona-Cl	654	-	-	12,26 ⁴	-	-
	Dec 602	Dodeca-Cl	614	-	-	12,27 ⁴	-	-
	Dec 603	Dodeca-Cl	638	-	-	11,83 ⁴	-	-
	Dec 604	6-Cl + 4 Br	693	-	-	13,22 ⁴	-	-
	CP	Dodeca-Cl	588	-	-	11,25 ⁴	-	-
	Mirex	Dodeca-Cl	546	-	-	8,34 ⁴	-	-
PCDD	2378-	tetra-CDD	322	10,98	10,42	9,83	10,54	10,36
	12378-	penta-CDD	357	11,56	10,96	10,34	11,09	10,90
	123478-	hexa-CDD	391	12,12	11,49	10,83	11,63	11,42
	123678-	hexa-CDD	391	12,14	11,51	10,84	11,64	11,44
	123789-	hexa-CDD	391	12,18	11,54	10,88	11,68	11,48
	1234678-	hepta-CDD	426	12,31	11,84	11,36	11,94	11,79
	OCDD	octa-CDD	460	12,94	12,45	11,95	12,56	12,40
PCDF	2378-	tetra-CDF	306	10,84	10,29	9,71	10,41	10,23
	23478-	penta-CDF	341	11,46	10,86	10,25	10,99	10,80
	123478-	hexa-CDF	375	11,91	11,29	10,64	11,42	11,22
	123678-	hexa-CDF	375	11,93	11,31	10,66	11,44	11,24
	123789-	hexa-CDF	375	12,10	11,46	10,80	11,60	11,40
	234678-	hexa-CDF	375	12,03	11,40	10,74	11,53	11,33
	1234678-	hepta-CDF	410	12,01	11,55	11,07	11,65	11,50
	1234789-	hepta-CDF	410	12,29	11,82	11,33	11,92	11,77
	OCDF	octa-CDF	444	12,79	12,31	11,80	12,41	12,25

¹ T = 20 °C; ² T = 25 °C (Cetin y Odabasi, 2008); ³ Calculado con EPI Suite™ 4.11, T = 25 °C (US EPA, 2017);

⁴

Sverko et al., 2011 (T = 25 °C)

Anexo II. Tabla 2 Relación de patrones utilizados y límites de cuantificación

Analito (¹² C)	Patrón de extracción (¹³ C)	Patrón de recuperación (¹³ C)	Límite de detección (mLOD, fg/m ³)	Límite de cuantificación (mLOQ, fg/m ³)	Ión 1	Ión 2	Ión1/ Ión 2	Ión 1	Ión 2	Ión1/ Ión 2
					(¹² C)			(¹³ C)		
iPCB	iPCB-LCS	iPCB-ISS								
PCB-28	MPCB-28	MPCB-32	0,05	0,17	256,0	258,0	1	268,0	270,0	1
PCB-52	MPCB-52	MPCB-70	0,04	0,14	291,9	289,9	1,3	304,0	302,0	1,2
PCB-101	MPCB-101		0,07	0,22	325,9	327,9	1,6	337,9	339,9	1,6
PCB-153	MPCB-153		0,06	0,20	359,8	361,8	1,2	371,9	373,9	1,3
PCB-138	MPCB-138	MPCB-170	0,07	0,22	359,8	361,8	1,2	371,9	373,9	1,3
PCB-180	MPCB-180		0,08	0,27	393,8	395,8	1	405,8	407,8	1
diPCB	WP-LCS	WP-ISS								
PCB-77	MPCB-77		0,11	0,37	289,9	291,9	0,8	302,0	304,0	0,8
PCB-81	MPCB-81		0,10	0,33	289,9	291,9	0,8	302,0	304,0	0,8
PCB-105	MPCB-105		0,07	0,24	325,9	327,9	1,5	337,9	339,9	1,5
PCB-114	MPCB-114	MPCB-70	0,07	0,23	325,9	327,9	1,5	337,9	339,9	1,5
PCB-118	MPCB-118		0,07	0,22	325,9	327,9	1,5	337,9	339,9	1,5
PCB-123	MPCB-123		0,06	0,21	325,9	327,9	1,5	337,9	339,9	1,5
PCB-126	MPCB-126		0,10	0,32	325,9	327,9	1,5	337,9	339,9	1,5
PCB-156	MPCB-156		0,08	0,25	359,8	361,8	1,2	371,9	373,9	1,2
PCB-157	MPCB-157	MPCB-170	0,07	0,22	359,8	361,8	1,2	371,9	373,9	1,2
PCB-167	MPCB-167		0,07	0,23	359,8	361,8	1,2	371,9	373,9	1,2
PCB-169	MPCB-169		0,25	0,81	359,8	361,8	1,2	371,9	373,9	1,2
PCB-189	MPCB-189		0,07	0,21	393,8	395,8	1	405,8	407,8	1

BFR	BFR-LCS	BDE-CVS-EISS								
BDE-17			0,10	0,34	407,8	405,8	1	417,8	419,8	1
BDE-28	¹³ C ₁₂ -BDE-28		0,11	0,35	407,8	405,8	1	417,8	419,8	1
BDE-30			0,14	0,46	407,8	405,8	1	417,8	419,8	1
BDE-47	¹³ C ₁₂ -BDE-47		0,02	0,05	485,7	483,7	1,5	497,8	495,8	1,4
BDE-66	¹³ C ₁₂ -BDE-77		0,02	0,08	485,7	483,7	1,5	497,8	495,8	1,4
BDE-77		¹³ C ₁₂ -BDE-79	0,01	0,05	485,7	483,7	1,5	497,8	495,8	1,4
BDE-85	¹³ C ₁₂ -BDE-126		0,06	0,19	565,6	563,6	1	575,7	577,7	1
BDE-99	¹³ C ₁₂ -BDE-99		0,04	0,12	565,6	563,6	1	575,7	577,7	1
BDE-100	¹³ C ₁₂ -BDE-100		0,02	0,08	565,6	563,6	1	575,7	577,7	1
BDE-119	¹³ C ₁₂ -BDE-99		0,04	0,14	565,6	563,6	1	575,7	577,7	1
BDE-126	¹³ C ₁₂ -BDE-126		0,04	0,14	565,6	563,6	1	575,7	577,7	1
BDE-138			0,31	1,01	487,7	485,7	0,3	495,7	493,7	1,6
BDE-139	¹³ C ₁₂ -BDE-169		0,28	0,92	487,7	485,7	0,3	495,7	493,7	1,6
BDE-140		¹³ C ₁₂ -BDE-139	0,27	0,89	487,7	485,7	0,3	495,7	493,7	1,6
BDE-153	¹³ C ₁₂ -BDE-153		0,18	0,58	487,7	485,7	0,3	495,7	493,7	1,5
BDE-154	¹³ C ₁₂ -BDE-154		0,13	0,42	487,7	485,7	0,3	495,7	493,7	1,5
BDE-156 & 169	¹³ C ₁₂ -BDE-169		0,37	1,22	487,7	485,7	0,3	495,7	493,7	1,6
BDE-171			0,16	0,52	723,4	721,4	1	733,5	735,5	1
BDE-180			0,19	0,62	723,4	721,4	1	733,5	735,5	1
BDE-183	¹³ C ₁₂ -BDE-183		0,11	0,35	723,4	721,4	1	733,5	735,5	1
BDE-184			0,10	0,33	723,4	721,4	1	733,5	735,5	1
BDE-191			0,17	0,57	723,4	721,4	1	733,5	735,5	1
BDE-196	¹³ C ₁₂ -BDE-205	¹³ C ₁₂ -BDE-180	0,26	0,86	799,4	801,3	1	813,4	811,4	1,2
BDE-197	¹³ C ₁₂ -BDE-197		0,23	0,74	799,4	801,3	1	813,4	811,4	1,2
BDE-201	¹³ C ₁₂ -BDE-205		0,35	1,16	799,4	801,3	1			
BDE-203	¹³ C ₁₂ -BDE-205		0,27	0,90	799,4	801,3	1			
BDE-204	¹³ C ₁₂ -BDE-197		0,32	1,06	799,4	801,3	1			
BDE-205	¹³ C ₁₂ -BDE-205		0,46	1,52	799,4	801,3	1	813,4	811,4	1,2
BDE-206			0,65	2,15	881,3		1	893,3	0,0	1
BDE-207	¹³ C ₁₂ -BDE-207		0,51	1,69	881,3		1	893,3	0,0	1
BDE-208		¹³ C ₁₂ -BDE-206	0,62	2,06	881,3		1	893,3	0,0	1
BDE-209	¹³ C ₁₂ -BDE-209		1,76	5,82	797,3	799,4	0,7	811,4	813,4	1,3
BTBPE	¹³ C ₆ -BTBPE	¹³ C ₁₂ -BDE-180	1,20	3,95	685,6	687,6	0,7	697,6	699,6	0,8
BB-153	¹⁴ C ₁₂ -BB-153	¹³ C ₁₂ -BDE-139	0,06	0,21	465,7	467,7	0,7	475,7	477,7	0,3
PBEB	¹³ C ₁₂ -HBB	¹³ C ₁₂ -BDE-139	0,08	0,25	499,6	501,6	1	559,5	561,5	2,6
HBB			0,09	0,31	547,5	549,5	0,5			
DBDPE	¹³ C ₁₄ -DBDPE	¹³ C ₁₂ -BDE-206	0,58	1,91	484,6		1	484,6		1

Decloranes										
Syn-DP			18	60	652	654	1	664	662	1
Anti-DP			102	340	652	654	1	664	662	1
Dec 604			36	120	79	81	1	664	662	1
Dec 603	¹³ C ₁₂ -syn-DP	¹³ C ₁₂ -anti-DP	2	7	638	636	1	664	662	1
Dec 602			8	27	614	612	1	664	662	1
CP			9	30	614	612	1	664	662	1
Mirex			2	7	368	370	1	664	662	1

PCDD/F	1613-LCS	1613-ISS								
2378-TCDD	2378-MTCDD	1,2,3,4-MTCDD	7,10	23,4	319,9	321,9	0,8	331,9	333,9	0,8
12378-PeCDD	12378-MPeCDD		0,92	3,02	355,9	357,9	1,5	367,9	369,9	1,5
123478HxCDDH	123478-MHxCDD		0,97	3,21	389,8	391,8	1,2	401,9	403,9	1,2
123678-HxCDD	123678-MHxCDD	1,2,3,7,8,9-MHxCDD	1,17	3,88	389,8	391,8	1,2	401,9	403,9	1,2
123789-HxCDD	123678-MHxCDD		1,00	3,29	389,8	391,8	1,2	401,9	403,9	1,2
1234678-HpCDD	1234678-MHpCDD		1,17	3,85	423,8	425,8	1,0	435,8	437,8	1
OCDD	MOCDD		2,65	8,74	457,7	459,7	0,9	469,8	471,8	0,9
2378-TCDF	2378-MTCDF	1,2,3,4-MTCDD	1,09	3,61	303,9	305,9	0,8	315,9	317,9	0,8
12378-PeCDF	12378-MPeCDF		1,07	3,54	339,9	341,9	1,5	351,9	353,9	1,5
23478-PeCDF	23478-MPeCDF		1,14	3,75	339,9	341,9	1,5	351,9	353,9	1,5
123478-HxCDF	123478-MHxCDF	1,2,3,7,8,9-MHxCDD	0,99	3,26	373,8	375,8	1,2	383,9	385,9	0,5
123678-HxCDF	123678-MHxCDF		1,00	3,31	373,8	375,8	1,2	383,9	385,9	0,5
234678-HxCDF	234678-MHxCDF		1,23	4,06	373,8	375,8	1,2	383,9	385,9	0,5
123789-HxCDF	123789-MHxCDF		1,49	4,93	373,8	375,8	1,2	383,9	385,9	0,5
1234678-HpCDF	1234678-MHpCDF		0,80	2,63	407,8	409,8	1,0	417,8	419,8	0,4
1234789-HpCDF	1234789-MHpCDF		1,69	5,59	407,8	409,8	1,0	417,8	419,8	0,4
OCDF	MOCDD		2,14	7,07	441,7	443,7	0,9	469,8	471,8	0,9

Anexo II. Tabla 3. Factores de equivalencia tóxica de PCDD/F y dlPCB

Familia de COP	Congénere	I-TEF	WHO ₁₉₉₈ -TEF	WHO ₂₀₀₅ -TEF
PCDD	2,3,7,8-TCDD	1	1	1
	1,2,3,7,8,-PeCDD	0,5	1	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
	OCDD	0,001	0,0001	0,0003
PCDF	2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,7,8,-PeCDF	0,05	0,05	0,03
	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
	OCDF	0,001	0,0001	0,0003
noPCB	PCB-77		0,0001	0,0001
	PCB-81		0,0001	0,0003
	PCB-126		0,1	0,1
	PCB-169		0,01	0,03
moPCB	PCB-105		0,0001	0,00003
	PCB-114		0,0005	0,00003
	PCB-118		0,0001	0,00003
	PCB-123		0,0001	0,00003
	PCB-156		0,0005	0,00003
	PCB-157		0,0005	0,00003
	PCB-167		0,00001	0,00003
	PCB-189		0,0001	0,00003

7.3.- Anexo III: Concentraciones de COP en aire. Relación entre contaminantes

Anexo III. Tabla 1 Matriz de correlaciones de Pearson entre las familias de contaminantes estudiadas y las variables meteorológicas (concentración total, alto volumen)

	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPCB	TPBDE	BB-153	HBBz	PBEB	TDP	Mirex	TPCDD	TPCDF	TPCDD/F	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
TiPCB	1																		
TmoPCB	0,722**	1																	
TnoPCB	0,497	0,406	1																
TPCB	0,980**	0,846**	0,504	1															
TPBDE	0,164	-0,033	0,397	0,118	1														
BB-153	0,269	0,547	0,599	0,389	0,208	1													
HBBz	-0,263	-0,637	0,500	-0,423	0,559	0,785	1												
PBEB	-0,136	-0,341	0,750*	-0,196	0,282	0,319	0,754	1											
TDP	0,435	0,165	0,083	0,382	-0,038	0,077	0,480	0,088	1										
Mirex	0,033	-0,053	0,511	0,009	-0,195	0,212	0,843	0,880**	0,227	1									
TPCDD	-0,545	-0,608*	-0,482	-0,597*	0,279	-0,239	0,838*	-0,366	-0,202	-0,718*	1								
TPCDF	-0,541	-0,569*	-0,613*	-0,583*	0,132	-0,304	-0,059	-0,489	-0,271	-0,772*	0,957**	1							
TPCDD/F	-0,551	-0,593*	-0,564*	-0,597*	0,194	-0,281	0,298	-0,441	-0,247	-0,756*	0,985**	0,993**	1						
f_{anti}	-0,098	0,138	-0,124	-0,036	-0,588*	0,432	0,374	0,150	0,193	0,551	-0,370	-0,270	0,315	1					
T	0,648*	0,458	0,903**	0,635*	0,269	0,404	0,446	0,776**	0,203	0,630	-0,672**	-0,758**	-0,730**	-0,109	1				
VV	0,508	0,632*	0,662*	0,576*	-0,200	0,368	-0,322	0,203	-0,185	0,353	-0,611*	-0,609*	-0,618*	0,106	0,545*	1			
HR	-0,678**	-0,717**	-0,867**	-0,732**	-0,205	-0,506	-0,020	-0,417	-0,220	-0,365	0,606*	0,729**	0,686**	0,171	-0,832**	-0,640*	1		
P	-0,695*	-0,504	-0,592*	-0,683*	-0,175	-0,168	-0,043	-0,439	-0,346	-0,691*	0,665*	0,754*	0,726*	0,018	-0,725*	-0,386	0,697*	1	
RS	0,543	0,702*	0,637*	0,623*	-0,029	0,304	-0,482	0,171	0,308	0,271	-0,560*	-0,635*	-0,610*	-0,195	0,641*	0,347	-0,832*	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo III. Tabla 2 Concentración (pg/m³) de los contaminantes analizados en la fase gas (PUF, alto volumen)

Muestreo	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPBDE	BTBPE	BB-153	HBBz	PBEB	DBDPE	TDP	f _{anti} *	Mirex	Dec 602	Dec 603	Dec 604	CP	TPCDD	TPCDF
MA1	111	28,7	0,20	0,47	ND	0,01	ND	0,05	0,01	0,35	0,37	0,01	ND	ND	ND	ND	0,013	0,020
MA2	113	21,9	0,17	0,86	ND	ND	ND	0,02	ND	0,02	-	0,02	ND	ND	ND	ND	0,057	0,080
MA3	232	55,6	0,52	1,19	ND	ND	ND	0,04	ND	0,18	-	0,10	ND	ND	ND	ND	0,034	0,045
MA4	618	156	0,78	2,62	ND	ND	ND	0,12	ND	1,79	0,71	ND	0,02	ND	ND	ND	0,005	0,013
MA5	308	157	0,77	0,77	ND	0,01	0,02	0,05	ND	0,02	1,00	ND	ND	ND	ND	ND	0,015	0,014
MA6	328	146	0,87	1,00	ND	ND	0,03	0,04	ND	0,51	0,91	ND	ND	ND	ND	ND	0,011	0,020
MA7	356	247	2,39	4,22	ND	ND	ND	ND	ND	0,91	0,72	ND	0,01	ND	ND	ND	0,027	0,028
MA8	498	120	2,79	9,85	ND	ND	ND	ND	ND	0,13	0,48	ND	ND	ND	ND	ND	0,014	0,016
MA9	731	197	1,97	8,32	ND	ND	ND	ND	ND	0,31	0,06	ND	0,02	ND	ND	ND	0,007	0,015
MA10	222	52,8	1,81	2,39	ND	0,001	2,20	19,2	ND	0,29	0,08	0,93	ND	ND	ND	ND	0,018	0,004
MA11	344	77,5	3,34	5,95	ND	0,01	4,95	19,2	ND	1,17	0,37	1,59	0,01	ND	0,05	ND	0,037	0,008
MA12	90,4	13,1	0,54	5,70	ND	0,02	3,78	18,0	ND	0,88	0,98	1,57	ND	ND	0,05	ND	0,003	0,007
MA13	212	108	0,50	2,11	2,559	0,15	2,28	1,34	ND	0,87	1,00	1,19	ND	ND	0,14	ND	0,003	0,006
MA14	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA15	NA	NA	NA	3,00	ND	ND	ND	ND	ND	0,92	0,94	ND	ND	ND	ND	ND	0,006	0,002

Anexo III. Tabla 3. Concentración (pg/m³) de los contaminantes analizados en las partículas totales en suspensión (PST, alto volumen)

Muestreo	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPBDE	BTBPE	BB-153	HBBz	PBEB	DBDPE	TDP	f _{anti} *	Mirex	Dec 602	Dec 603	Dec 604	CP	TPCDD	TPCDF
MA1	4,59	0,77	0,03	25,2	ND	0,04	ND	ND	0,002	1,60	0,66	ND	ND	ND	ND	ND	0,152	0,192
MA2	2,53	0,43	0,01	8,01	ND	0,02	ND	ND	0,01	0,91	0,61	ND	ND	ND	ND	ND	0,113	0,165
MA3	1,82	0,22	0,01	33,9	ND	0,05	ND	0,02	ND	0,75	0,52	ND	ND	ND	ND	ND	0,089	0,124
MA4	0,38	2,53	0,03	6,57	ND	0,06	ND	ND	ND	4,75	0,73	0,78	ND	ND	ND	ND	0,021	0,027
MA5	1,00	2,27	0,03	6,39	ND	ND	ND	ND	ND	2,61	0,63	ND	ND	ND	ND	ND	0,016	0,028
MA6	0,99	2,66	0,03	5,28	ND	0,03	0,01	ND	ND	0,72	0,67	ND	ND	ND	ND	ND	0,012	0,016
MA7	4,99	5,37	0,03	18,5	ND	0,25	ND	ND	ND	ND	-	0,65	ND	ND	ND	ND	0,008	0,017
MA8	0,31	0,17	0,003	6,23	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	1,00	ND	ND	ND	ND	ND	0,012	0,016
MA9	4,37	3,68	0,02	22,1	ND	ND	ND	ND	ND	2,23	0,70	ND	ND	ND	ND	ND	0,023	0,018
MA10	5,16	2,95	0,03	20,0	ND	ND	3,04	1,60	ND	1,05	0,58	0,97	ND	ND	ND	ND	0,015	0,006
MA11	8,33	3,57	0,05	22,0	ND	0,16	6,70	3,98	ND	3,44	0,85	0,98	ND	0,01	0,19	ND	0,019	0,012
MA12	0,56	0,02	0,04	5,92	1,19	0,02	4,04	ND	ND	0,71	0,76	0,74	ND	ND	0,05	ND	0,035	0,074
MA13	2,92	2,28	0,06	3,24	ND	0,01	6,77	4,91	ND	0,84	0,91	0,86	ND	ND	ND	ND	0,033	0,026
MA14	2,93	0,77	0,09	14,2	ND	0,04	6,87	34,9	ND	1,40	0,69	0,78	ND	ND	ND	ND	0,030	0,090
MA15	18,2	5,95	0,04	7,76	ND	ND	ND	ND	ND	0,62	0,83	ND	ND	ND	ND	0,03	0,044	0,082

MA = Muestreo Activo; T = sumatorio de la concentración de todos los congéneres analizados; ND = No Detectado (< límite de detección); NA = No Analizado;

*Adimensional; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15)

Anexo III. Tabla 4 Concentración (pg/m³) de los contaminantes analizados en las partículas en suspensión PM₁₀ (alto volumen)

Muestreo	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPBDE	BTBPE	BB-153	HBBz	PBEB	DBDPE	TDP	f_{anti}^*	Mirex	Dec 602	Dec 603	Dec 604	CP	TPCDD	TPCDF
MA1	3,94	0,79	0,03	13,9	ND	ND	0,04	ND	ND	1,69	0,70	ND	ND	ND	ND	ND	0,111	0,136
MA2	0,97	0,28	0,004	6,93	ND	0,03	ND	ND	0,01	0,98	0,65	ND	ND	ND	ND	ND	0,061	0,093
MA3	1,14	0,33	0,004	11,6	ND	0,07	0,01	0,01	ND	0,54	0,56	ND	ND	ND	ND	ND	0,038	0,071
MA4	0,57	2,83	0,03	2,93	ND	0,05	ND	0,01	ND	2,89	0,83	0,67	ND	ND	0,06	ND	0,022	0,019
MA5	0,75	2,64	0,02	5,00	ND	0,07	ND	ND	ND	1,43	0,65	0,78	ND	ND	ND	ND	0,014	0,020
MA6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA7	0,68	1,54	0,01	7,33	ND	0,51	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND	0,008	0,012
MA8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA9	2,18	2,98	0,02	17,3	ND	ND	ND	ND	ND	3,23	0,88	ND	ND	ND	ND	ND	0,015	0,016
MA10	4,75	3,81	0,02	16,3	ND	0,14	6,06	ND	ND	0,39	0,59	ND	ND	ND	ND	ND	0,018	0,007
MA11	2,58	1,03	0,02	18,2	ND	ND	10,2	5,58	ND	2,86	0,88	0,37	ND	0,01	0,06	ND	0,021	0,013
MA12	0,38	0,02	0,04	3,73	0,35	0,02	ND	ND	ND	0,80	0,61	0,52	ND	ND	0,20	ND	0,030	0,062
MA13	0,52	7,76	0,10	0,97	ND	ND	ND	ND	ND	0,17	0,56	ND	ND	ND	ND	ND	NA	NA
MA14	2,18	1,29	0,10	NA	ND	ND	ND	ND	ND	2,24	0,83	ND	ND	ND	ND	ND	0,028	0,067
MA15	38,7	13,9	0,09	5,11	ND	0,01	ND	ND	ND	0,86	0,77	ND	ND	ND	ND	ND	0,047	0,099

Anexo III. Tabla 5 Concentración (pg/m³) de los contaminantes analizados en las partículas en suspensión PM_{2,5} (alto volumen)

Muestreo	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPBDE	BTBPE	BB-153	HBBz	PBEB	DBDPE	TDP	f_{anti}^*	Mirex	Dec 602	Dec 603	Dec 604	CP	TPCDD	TPCDF
MA1	2,97	1,14	0,03	9,16	ND	0,01	ND	ND	ND	1,36	0,62	ND	ND	ND	ND	ND	0,114	0,151
MA2	2,22	0,31	0,01	3,70	ND	0,05	ND	ND	0,01	0,21	0,21	ND	ND	ND	ND	ND	0,074	0,127
MA3	0,68	0,95	0,03	10,2	ND	0,03	0,02	0,01	ND	0,32	0,39	ND	ND	ND	ND	ND	0,043	0,103
MA4	0,06	1,19	0,02	2,69	ND	0,02	ND	0,14	ND	3,82	0,84	ND	ND	ND	ND	ND	0,017	0,025
MA5	0,25	1,94	0,03	1,52	ND	ND	ND	ND	ND	1,44	0,81	ND	ND	ND	ND	ND	0,015	0,025
MA6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA7	8,88	3,26	0,02	7,71	ND	0,08	0,01	0,01	ND	0,16	1,00	ND	ND	ND	ND	ND	0,010	0,013
MA8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA9	0,02	0,29	0,003	13,4	ND	ND	ND	ND	ND	2,23	0,88	ND	ND	ND	ND	ND	0,008	0,016
MA10	1,41	1,14	0,01	1,61	ND	ND	1,64	3,95	ND	0,53	0,74	0,60	ND	ND	ND	ND	0,014	0,005
MA11	1,99	0,39	0,01	5,81	ND	0,01	2,27	ND	ND	0,60	0,58	0,74	ND	ND	0,35	ND	0,019	0,013
MA12	0,74	0,13	0,05	2,14	0,24	0,01	3,73	2,62	ND	0,60	0,85	0,27	ND	ND	0,18	ND	0,059	0,088
MA13	0,68	0,46	0,06	0,25	ND	0,001	4,29	18,2	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND	0,025	0,021
MA14	31,1	10,8	0,13	6,70	ND	0,05	5,45	29,7	ND	0,92	0,73	ND	ND	ND	ND	ND	0,029	0,090
MA15	15,1	4,17	0,03	0,37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,62	ND	ND	ND	ND	ND	0,036	0,079

MA = Muestreo Activo; T = sumatorio de la concentración de todos los congéneres analizados; ND = No Detectado (< límite de detección); NA = No Analizado;

*Adimensional; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15)

Anexo III. Tabla 6 Concentración (pg/m^3) de los contaminantes analizados en las partículas en suspensión PM_{10} (alto volumen)

Muestreo	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPBDE	BTBPE	BB-153	HBBz	PBEB	DBDPE	TDP	f_{anti}^*	Mirex	Dec 602	Dec 603	Dec 604	CP	TPCDD	TPCDF
MA1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	-	NA	NA	NA	NA	NA	N.A.	NA
MA2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	-	NA	NA	NA	NA	NA	N.A.	NA
MA3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	-	NA	NA	NA	NA	NA	N.A.	NA
MA4	0,07	1,39	0,03	4,16	ND	0,04	ND	ND	ND	0,80	0,40	ND	ND	ND	ND	ND	0,020	0,027
MA5	0,46	2,69	0,03	0,18	ND	0,02	ND	ND	ND	0,74	0,90	ND	ND	ND	ND	ND	0,013	0,027
MA6	0,37	1,55	0,03	1,98	ND	0,01	ND	0,01	ND	0,77	0,31	ND	ND	ND	ND	ND	0,012	0,009
MA7	4,17	4,27	0,03	4,97	ND	0,18	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND	0,008	0,016
MA8	0,003	0,01	0,003	0,04	ND	ND	ND	ND	ND	0,0001	-	ND	ND	ND	ND	ND	0,009	0,014
MA9	3,98	3,79	0,03	6,52	ND	ND	ND	ND	ND	2,28	0,91	ND	ND	ND	ND	ND	0,013	0,019
MA10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA11	0,93	0,21	0,01	2,93	ND	0,03	3,15	2,28	ND	0,07	-	1,89	ND	ND	ND	ND	0,017	0,013
MA12	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	-	NA	NA	NA	NA	NA	N.A.	NA
MA13	NA	NA	NA	0,36	0,13	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND	NA	NA
MA14	23,5	11,5	0,14	5,95	ND	0,03	4,42	15,5	ND	1,11	0,73	ND	ND	ND	ND	ND	0,026	0,090
MA15	NA	NA	0,04	0,29	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND	NA	NA

MA = Muestreo Activo; T = sumatorio de la concentración de todos los congéneres analizados; ND = No Detectado (< límite de detección); NA= No Analizado; *Adimensional; Invierno

(MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15)

Anexo III. Tabla 7 Matriz de correlaciones de Pearson entre las familias de contaminantes estudiadas y las variables meteorológicas (PUF, alto volumen)

	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPCB	TPBDE	BB-153	HBBz	PBEB	TDP	Mirex	TPCDD	TPCDF	TPCDD/F	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
TiPCB	1																		
TmoPCB	0,723**	1																	
TnoPCB	0,493	0,401	1																
TPCB	0,980**	0,845**	0,499	1															
TPBDE	0,564*	0,260	0,730**	0,513	1														
BB-153	-0,055	0,283	-0,302	0,062	-0,078	1													
HBBz	-0,308	-0,772	0,590	-0,504	0,952**	-0,054	1												
PBEB	-0,164	-0,400	0,702*	-0,232	0,820**	-0,371	0,810	1											
TDP	0,266	0,222	0,150	0,270	0,085	0,374	0,827*	0,217	1										
Mirex	0,387	0,354	0,602	0,402	0,908**	0,189	0,896	0,787*	0,890**	1									
TPCDD	-0,313	-0,270	0,095	-0,318	-0,198	-0,498	0,396	-0,014	-0,330	-0,452	1								
TPCDF	-0,274	-0,220	-0,352	-0,276	-0,315	-0,328	-0,690	-0,464	-0,433	-0,737	0,806**	1							
TPCDD/F	-0,304	-0,257	-0,165	-0,309	-0,275	-0,605	0,076	-0,283	-0,406	-0,653	0,936**	0,963**	1						
f_{anti}	-0,348	0,082	-0,507	-0,252	-0,390	0,516	-0,396	-0,478	0,252	0,406	-0,360	-0,053	-0,296	1					
T	0,644*	0,453	0,903**	0,630*	0,782**	-0,299	0,607	0,766**	0,231	0,746	-0,107	-0,423	-0,299	-0,552	1				
VV	0,507	0,632*	0,664*	0,574*	0,390	0,208	-0,484	0,123	-0,039	0,407	-0,185	-0,353	-0,298	-0,020	0,545*	1			
HR	-0,673*	-0,712**	-0,867**	-0,726**	-0,508	0,179	-0,038	-0,364	-0,130	-0,515	-0,048	0,269	0,140	0,436	-0,832**	-0,640*	1		
P	-0,692	-0,500	-0,590*	-0,679*	-0,458	-0,010	-0,076	-0,389	-0,149	-0,701	0,153	0,370	0,290	0,338	-0,725**	-0,386	0,697**	1	
RS	0,542	0,700**	0,636*	0,621*	0,240	-0,399	-0,354	0,176	0,175	0,600	0,028	-0,170	-0,091	-0,135	0,641*	0,347	-0,832**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo III. Tabla 8 Matriz de correlaciones de Pearson entre las familias de contaminantes estudiadas y las variables meteorológicas (PST)

	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPCB	TPBDE	BB-153	HBBz	TDP	Mirex	TPCDD	TPCDF	TPCDD/F	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
TiPCB	1																	
TmoPCB	0,701**	1																
TnoPCB	0,240	0,168	1															
TPCB	0,975**	0,842**	0,238	1														
TPBDE	0,128	-0,004	-0,193	0,095	1													
BB-153	0,633*	0,829**	-0,030	0,826**	0,346	1												
HBBz	0,456	-0,122	0,776	0,294	0,257	0,328	1											
TDP	-0,068	0,282	0,150	0,027	0,085	0,663	0,489	1										
Mirex	0,548	0,004	0,031	0,374	0,350	-0,205	-0,056	0,091	1									
TPCDD	0,043	-0,436	-0,229	-0,104	0,374	-0,389	0,628	-0,181	-0,006	1								
TPCDF	0,061	-0,474	-0,095	-0,101	0,284	-0,429	0,343	-0,245	-0,431	0,951**	1							
TPCDD/F	0,055	-0,464	-0,154	-0,103	0,323	-0,418	0,414	-0,223	-0,353	0,983**	0,991**	1						
f_{anti}	0,185	0,165	0,207	0,189	-0,484	0,256	0,621	-0,084	-0,019	-0,384	-0,398	-0,396	1					
T	0,047	0,375	-0,053	0,152	0,039	0,716*	0,037	0,252	0,375	-0,750**	-0,789**	-0,783**	0,402	1				
VV	0,413	0,625*	-0,088	0,507	-0,326	0,591	-0,114	-0,150	0,224	-0,621*	-0,640*	-0,639*	0,503	0,545*	1			
HR	-0,013	-0,534*	0,253	-0,175	-0,048	-0,808**	0,141	-0,380	-0,266	0,665**	0,799**	0,753**	-0,286	-0,832**	-0,640	1		
P	0,035	-0,370	-0,068	-0,089	-0,041	-0,279	0,147	-0,362	-0,836*	0,734**	0,794**	0,780**	-0,116	-0,725**	-0,386	0,697**	1	
RS	-0,387	0,235	-0,220	-0,220	-0,104	0,707*	-0,513	0,489	0,002	-0,646**	-0,728**	-0,703**	0,095	0,641*	0,347	-0,832**	-0,525*	1

Anexo III. Tabla 9 Matriz de correlaciones de Pearson entre las familias de contaminantes estudiadas y las variables meteorológicas (PM₁₀)

	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPCB	TPBDE	BB-153	TDP	TPCDD	TPCDF	TPCDD/F	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
TiPCB	1															
TmoPCB	0,836**	1														
TnoPCB	0,415	0,599*	1													
TPCB	0,988**	0,911**	0,483	1												
TPBDE	-0,102	-0,317	-0,526	-0,167	1											
BB-153	-0,245	-0,194	-0,315	-0,234	0,197	1										
TDP	-0,180	-0,272	-0,166	-0,212	0,394	-0,199	1									
TPCDD	0,181	-0,024	0,061	0,129	0,055	-0,603	-0,223	1								
TPCDF	0,362	0,126	0,325	0,304	-0,167	-0,545	-0,368	0,905**	1							
TPCDD/F	0,297	0,068	0,225	0,240	-0,080	-0,572	-0,319	0,965**	0,985**	1						
f_{anti}	0,166	0,031	0,083	0,134	0,359	-0,421	0,922**	-0,192	-0,237	-0,225	1					
T	-0,086	-0,028	-0,198	-0,073	0,442	0,592	0,510	-0,759**	-0,857**	-0,837**	0,522	1				
VV	0,526	0,711**	0,204	0,596*	-0,041	0,346	-0,029	-0,507	-0,454	-0,486	0,193	0,545*	1			
HR	0,161	0,002	0,411	0,122	-0,389	-0,761*	-0,459	0,662*	0,855**	0,797**	-0,394	-0,832**	-0,640*	1		
P	0,152	-0,034	0,102	0,105	-0,400	-0,139	-0,511	0,770	0,819**	0,818**	-0,472	-0,725**	-0,386	0,697**	1	
RS	-0,473	-0,331	-0,496	-0,450	0,129	0,610	0,440	-0,658*	-0,867**	-0,802**	0,231	0,641*	0,347	-0,832**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo III. Tabla 10 Matriz de correlaciones de Pearson entre las familias de contaminantes estudiadas y las variables meteorológicas ($PM_{2.5}$, alto volumen)

	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPCB	TPBDE	BB-153	HBBz	PBEB	TDP	TPCDD	TPCDF	TPCDD/F	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
TiPCB	1																	
TmoPCB	0,972**	1																
TnoPCB	0,774**	0,805**	1															
TPCB	0,998**	0,984**	0,786**	1														
TPBDE	0,022	0,025	-0,105	0,022	1													
BB-153	0,504	0,499	0,072	0,503	0,365	1												
HBBz	0,487	0,446	0,764*	0,478	-0,518	-0,366	1											
PBEB	0,760*	0,740	0,907**	0,757*	-0,109	-0,031	0,847*	1										
TDP	-0,178	-0,076	-0,069	-0,153	0,008	-0,321	0,948**	-0,087	1									
TPCDD	-0,050	-0,138	0,042	-0,072	0,104	-0,238	0,262	-0,007	-0,203	1								
TPCDF	0,221	0,141	0,253	0,203	0,176	-0,034	0,218	0,210	-0,252	0,905**	1							
TPCDD/F	0,116	0,034	0,192	0,097	0,141	-0,128	0,247	0,160	-0,250	0,960**	0,987**	1						
f_{anti}	0,107	0,185	0,124	0,127	-0,028	0,197	0,141	-0,055	0,377	-0,522	-0,617*	-0,599	1					
T	-0,056	-0,048	-0,291	-0,055	0,126	0,176	-0,238	-0,317	0,138	-0,745**	-0,803**	-0,809**	0,559	1				
VV	0,141	0,133	-0,213	0,139	-0,312	0,413	-0,218	0,047	0,019	-0,677*	-0,659*	-0,695**	0,453	0,545*	1			
HR	0,301	0,252	0,545	0,291	-0,123	-0,262	0,531	0,452	-0,136	0,735**	0,865**	0,848**	-0,441	-0,832**	-0,640*	1		
P	0,136	0,085	0,204	0,125	-0,186	0,129	0,010	-0,113	-0,277	0,824**	0,798**	0,828**	-0,359	-0,725**	-0,386	0,697**	1	
RS	-0,311	-0,181	-0,360	-0,281	0,002	0,324	-0,557	-0,538	0,252	-0,620*	-0,749**	-0,720**	0,552	0,641*	0,347	-0,832**	-0,525*	1

Anexo III. Tabla 11 Matriz de correlaciones de Pearson entre las familias de contaminantes estudiadas y las variables meteorológicas (PM_{10} , alto volumen)

	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPCB	TPBDE	BB-153	TDP	TPCDD	TPCDF	TPCDD/F	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
TiPCB	1															
TmoPCB	0,962**	1														
TnoPCB	0,966**	0,959**	1													
TPCB	0,996**	0,982**	0,972**	1												
TPBDE	0,566	0,613	0,448	0,585	1											
BB-153	-0,011	0,100	-0,123	0,023	0,460	1										
TDP	0,300	0,459	0,321	0,352	0,741	0,072	1									
TPCDD	0,686	0,598	0,753*	0,664	0,426	-0,515	0,147	1								
TPCDF	0,943**	0,910**	0,970**	0,941**	0,425	-0,178	0,224	0,806*	1							
TPCDD/F	0,923**	0,878**	0,958**	0,916**	0,438	-0,244	0,216	0,868**	0,994**	1						
f_{anti}	0,108	0,088	-0,064	0,102	0,074	0,036	0,089	-0,043	0,061	0,046	1					
T	-0,301	-0,418	-0,488	-0,342	0,379	0,423	-0,097	-0,350	-0,448	-0,443	0,487	1				
VV	-0,460	-0,444	-0,459	-0,460	-0,565	0,572	-0,270	-0,863**	-0,539	-0,618	0,449	0,545*	1			
HR	0,747*	0,726*	0,797*	0,747*	-0,128	-0,483	0,178	0,755*	0,858**	0,864**	-0,388	-0,832**	-0,640*	1		
P	0,238	0,261	0,282	0,248	-0,418	0,603	-0,501	-0,009	0,327	0,273	-0,401	-0,725**	-0,386	0,697**	1	
RS	-0,828*	-0,762*	-0,555	-0,814*	0,094	0,396	-0,567	-0,654	-0,782*	-0,782*	-0,210	0,641*	0,347	-0,832	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo III. Tabla 12 Fraccionamiento (%) de los contaminantes entre fase gas (PUF) y partículas totales en suspensión (PST) (alto volumen)

Contaminante	Invierno		Primavera		Verano		Otoño		Anual		N
	PUF	PST	PUF	PST	PUF	PST	PUF	PST	PUF	PST	
TiPCB	98 ± 2	2 ± 2	100 ± 0	0 ± 0	99 ± 1	1 ± 1	99 ± 1	1 ± 1	99 ± 1	1 ± 1	13
TmoPCB	98 ± 1	2 ± 1	98 ± 0	2 ± 0	97 ± 2	3 ± 2	99 ± 1	1 ± 1	98 ± 2	2 ± 2	13
TnoPCB	94 ± 7	6 ± 7	96 ± 0	4 ± 0	99 ± 1	1 ± 1	91 ± 2	9 ± 2	96 ± 4	4 ± 4	13
TPBDE	5 ± 4	95 ± 4	18 ± 9	82 ± 9	28 ± 20	72 ± 20	39 ± 11	61 ± 11	23 ± 17	77 ± 17	14
PBEB	90 ± 17	10 ± 17	100 ± 0	0 ± 0	88 ± 7	12 ± 7	61 ± 56	39 ± 56	87 ± 25	13 ± 25	10
HBBz	ND	ND	88 ± 16	12 ± 16	42 ± 0	58 ± 0	37 ± 16	63 ± 16	56 ± 27	44 ± 27	6
BB-153	4 ± 8	96 ± 8	50 ± 71	67 ± 58	36 ± 56	64 ± 56	74 ± 26	26 ± 26	37 ± 45	67 ± 44	9
Mirex	100 ± 0	ND	ND	100 ± 0	37 ± 33	63 ± 33	63 ± 7	37 ± 7	60 ± 39	40 ± 39	7
TDP	13 ± 9	87 ± 9	23 ± 21	77 ± 21	50 ± 42	50 ± 42	55 ± 4	45 ± 4	37 ± 31	63 ± 31	14
TPCDD	23 ± 13	77 ± 13	38 ± 17	62 ± 17	55 ± 21	45 ± 21	9 ± 3	91 ± 3	34 ± 23	66 ± 23	14
TPCDF	23 ± 12	77 ± 12	40 ± 13	60 ± 13	48 ± 9	52 ± 9	10 ± 8	90 ± 8	33 ± 18	67 ± 18	14

Anexo III. Tabla 13 Concentración (pg/m³) de los contaminantes analizados (captadores pasivos)

	PCB				PBDE	BFR no PBDE					Decloranes							PCDD/F		
Muestreo	TiPCB	TmoPCB	TnoPCB	TPCB	TPBDE	BTBPE	BB-153	HBBz	PBEB	DBDPE	TDP	f _{anti} *	Mirex	Dec 602	Dec 603	Dec 604	CP	TPCDD	TPCDF	TPCDD/F
MP1 ¹	NA	NA	NA	NA	20,8	ND	0,05	ND	ND	ND	2,10	0,73	ND	ND	ND	ND	ND	0,081	0,098	0,179
MP2 ²	43,4	13,7	0,37	57,4	14,4	ND	ND	ND	0,06	ND	0,85	0,63	ND	ND	ND	ND	ND	0,026	0,032	0,058
MP3 ¹	58,6	17,5	0,38	76,5	10,8	ND	0,05	ND	0,05	ND	1,19	-	ND	ND	ND	ND	ND	0,010	0,013	0,022
MP4 ²	81,2	20,4	1,77	103	10,2	ND	ND	0,79	27,2	ND	3,30	0,98	ND	0,01	ND	ND	ND	0,043	0,016	0,059
MP5 ¹	183	40,2	4,22	227	8,63	ND	ND	ND	81,6	ND	2,08	0,32	ND	0,01	ND	ND	ND	0,007	0,018	0,024
MP6 ²	125	28,0	2,90	155	10,1	ND	ND	ND	80,0	ND	0,16	-	ND	0,01	ND	ND	ND	0,072	0,015	0,087
MP7 ¹	203	44,6	1,14	249	5,34	ND	0,04	12,1	ND	ND	0,01	-	ND	ND	ND	ND	ND	0,089	0,055	0,145
MP8 ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,179
Media	116	27,4	1,80	145	11,5	ND ³	0,02	1,84	31,5	ND ⁴	1,38	0,66	ND	0,01	ND	ND	ND	0,05	0,04	0,08
SD	66,1	12,6	1,52	79,6	4,92	-	0,02	4,53	39,6	-	1,18	0,27	-	0,002	-	-	-	0,03	0,03	0,06
Mediana	103	24,2	1,46	129	10,2	-	2E-04	3,E-04	13,6	-	1,19	0,68	-	0,01	-	-	-	0,04	0,02	0,06
Min	43,4	13,7	0,37	57,4	5,34	0,00	2E-04	3,E-04	3,E-04	0,00	0,01	0,32	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02
Max	203	44,6	4,22	249	20,8	0,004	0,05	12,1	81,6	0,002	3,30	0,98	LOQ	0,01	LOQ	LOQ	LOQ	0,09	0,10	0,18
FC ²	6/6	6/6	6/6	6/6	7/7	0/7	3/7	2/7	5/7	0/7	7/7	4/7	0/7	3/7	0/7	0/7	0/7	7/7	7/7	7/7

MP = Muestreo Pasivo; ¹ 1 mes de duración; ² 2 meses de duración; ³ FC= frecuencia de cuantificación (número de muestras >LOQ / número total de muestras); T = sumatorio de la concentración de todos los congéneres analizados; ND = No Detectado (< límite de detección); NA = No Analizado; *Adimensional; Invierno (MP1 y MP2), primavera (MP3 y MP4), verano (MP5 y MP6), y otoño (MP7 y MP8)

7.4.- Anexo IV: Policlorobifenilos

Anexo IV. Tabla 1 Concentración (pg/m³) total (PUF+PST) de los congéneres de PCB analizados (alto volumen)

Muestreo	noPCB				moPCB								iPCB					
	PCB 77	PCB 81	PCB 126	PCB 169	PCB 123	PCB 118	PCB 114	PCB 105	PCB 167	PCB 156	PCB 157	PCB 189	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
MA1	0,18	0,01	0,03	0,004	0,44	22,4	0,67	3,98	0,59	1,06	0,24	0,03	10,6	29,3	34,5	19,5	18,4	3,05
MA2	0,14	0,01	0,02	0,003	0,30	18,8	0,58	0,95	0,69	0,87	0,19	0,02	5,90	38,0	38,7	14,8	15,7	2,63
MA3	0,46	0,02	0,05	0,004	0,75	48,6	1,30	1,51	1,36	1,88	0,41	0,03	8,18	79,3	92,0	26,6	24,1	3,14
MA4	0,67	0,02	0,12	0,003	2,04	100	2,01	38,9	3,15	10,0	2,24	0,12	19,3	153	198	108	121	19,9
MA5	0,69	0,03	0,08	0,002	1,72	112	2,37	34,1	3,04	4,69	0,98	0,05	5,52	80,9	106	53,6	56,9	5,32
MA6	0,75	0,03	0,13	0,002	1,77	102	2,25	33,4	2,65	5,69	1,27	0,05	6,38	86,8	121	52,1	55,4	7,16
MA7	2,12	0,07	0,22	0,01	3,85	164	3,78	56,2	5,99	15,5	3,50	0,25	9,02	87,4	108	63,3	81,5	11,3
MA8	2,51	0,11	0,17	0,01	1,73	83,3	1,64	25,6	1,66	4,50	1,16	0,12	30,0	178	198	43,8	41,4	7,10
MA9	1,77	0,07	0,14	0,01	2,32	137	2,56	44,7	3,02	9,08	2,09	0,13	38,2	196	240	124	119	18,9
MA10	1,68	0,06	0,10	0,003	0,61	39,6	0,79	11,2	1,53	1,70	0,39	0,05	15,9	85,5	86,3	20,1	16,6	3,04
MA11	3,11	0,09	0,19	0,01	1,17	58,5	1,10	15,7	1,36	2,57	0,50	0,07	18,4	131	135	35,1	27,5	5,43
MA12	0,52	0,02	0,05	0,003	0,22	9,25	0,19	2,50	0,28	0,50	0,11	0,03	14,1	31,1	26,9	10,2	6,07	2,60
MA13	0,46	0,01	0,08	0,002	1,04	69,9	1,34	28,0	3,62	5,07	1,06	0,04	6,48	46,6	77,0	37,1	43,1	4,36
MA14	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA15	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

MA = Muestreo Activo; NA = No Analizado; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15); Rojo (ND ≈ LOD)

Anexo IV. Tabla 2 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCB y las variables meteorológicas (concentración total, alto volumen)

PCB	77	81	126	169	123	118	114	105	167	156	157	189	28	52	101	153	138	180	T	VV	HR	P	RS
77	1																						
81	0,958**	1																					
126	0,876**	0,822**	1																				
169	0,782*	0,798**	0,658*	1																			
123	0,461	0,453	0,794**	0,414	1																		
118	0,393	0,397	0,723**	0,269	0,962**	1																	
114	0,327	0,329	0,680**	0,266	0,969**	0,982**	1																
105	0,363	0,352	0,724**	0,189	0,942**	0,968**	0,931**	1															
167	0,238	0,189	0,623**	0,119	0,897**	0,894**	0,907**	0,911**	1														
156	0,313	0,286	0,693**	0,306	0,961**	0,914**	0,918**	0,935**	0,923**	1													
157	0,328	0,315	0,700**	0,333	0,963**	0,912**	0,915**	0,931**	0,909**	0,998**	1												
189	0,569*	0,567	0,813**	0,621*	0,924**	0,807**	0,815**	0,807**	0,778**	0,910**	0,924**	1											
28	0,571*	0,672	0,436	0,565*	0,240	0,259	0,126	0,266	-0,035	0,208	0,243	0,368	1										
52	0,661*	0,715**	0,665*	0,527	0,535	0,582*	0,469	0,545	0,274	0,465	0,488	0,529	0,840**	1									
101	0,551	0,605*	0,642*	0,411	0,607*	0,677*	0,566*	0,653*	0,392	0,562	0,580	0,547	0,776**	0,979**	1								
153	0,226	0,234	0,480	0,172	0,706**	0,784**	0,699**	0,797**	0,591*	0,754**	0,755**	0,597*	0,572*	0,756**	0,852**	1							
138	0,174	0,172	0,492	0,134	0,774**	0,828**	0,766**	0,854**	0,695**	0,839**	0,837**	0,662*	0,453	0,678*	0,790**	0,983**	1						
180	0,241	0,238	0,497	0,242	0,694**	0,714**	0,639*	0,753**	0,553	0,773**	0,779**	0,658*	0,592*	0,740**	0,819**	0,970**	0,967**	1					
T	0,901**	0,879**	0,831**	0,596*	0,493	0,454	0,352	0,473	0,283	0,409	0,427	0,601*	0,714**	0,769**	0,685**	0,432	0,376	0,466	1				
VV	0,651	0,705**	0,717**	0,282	0,596*	0,637*	0,572*	0,642*	0,562*	0,477	0,492	0,542	0,344	0,570*	0,568*	0,344	0,353	0,270	0,545*	1			
HR	-0,858**	-0,804**	-0,917**	-0,520	-0,724**	-0,724**	-0,656**	-0,707**	-0,585*	-0,611*	-0,616*	-0,700**	-0,469	-0,731**	-0,703**	-0,533	-0,520	-0,502	-0,832**	-0,640*	1		
P	-0,589*	-0,524	-0,595**	-0,163	-0,396	-0,525	-0,400	-0,503	-0,313	-0,328	-0,322	-0,265	-0,533	-0,719**	-0,724**	-0,599*	-0,509	-0,508	-0,725**	-0,386	0,697**	1	
RS	0,623*	0,559*	0,804**	0,256	0,725**	0,699**	0,675*	0,706**	0,588*	0,619*	0,618*	0,640*	0,171	0,550	0,556**	0,455	0,498	0,455	0,641	0,347	-0,832**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo IV. Tabla 3 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PCB analizados en la fase gas (PUF, alto volumen)

	noPCB				moPCB								iPCB					
Muestreo	PCB 77	PCB 81	PCB 126	PCB 169	PCB 123	PCB 118	PCB 114	PCB 105	PCB 167	PCB 156	PCB 157	PCB 189	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
MA1	0,16	0,01	0,02	0,001	0,44	22,4	0,66	3,65	0,51	0,81	0,17	0,01	10,6	29,2	34,5	18,4	16,4	1,70
MA2	0,14	0,00	0,02	0,002	0,30	18,8	0,58	0,80	0,64	0,70	0,14	0,01	5,90	38,0	38,7	14,7	14,0	1,89
MA3	0,46	0,02	0,04	0,003	0,75	48,6	1,30	1,38	1,31	1,88	0,38	0,02	8,18	79,3	92,0	26,6	22,9	2,53
MA4	0,65	0,02	0,11	0,002	2,02	98,7	1,99	38,4	3,09	9,81	2,19	0,11	19,3	153	198	108	121	19,7
MA5	0,67	0,02	0,08	0,001	1,69	111	2,35	33,6	3,00	4,51	0,94	0,04	5,52	80,9	106	53,4	56,3	5,11
MA6	0,73	0,03	0,12	0,001	1,74	100	2,22	32,8	2,56	5,43	1,20	0,04	6,38	86,8	121	52,0	54,8	6,96
MA7	2,10	0,07	0,22	0,005	3,83	160	3,70	54,9	5,93	15,2	3,43	0,24	9,02	85,9	107	62,7	80,4	11,1
MA8	2,51	0,11	0,17	0,005	1,73	83,3	1,64	25,4	1,65	4,50	1,16	0,12	30,0	178	198	43,7	41,2	7,05
MA9	1,76	0,07	0,14	0,004	2,32	134	2,51	43,7	2,98	8,90	2,06	0,12	38,2	194	238	124	118	18,7
MA10	1,65	0,06	0,10	0,003	0,60	37,6	0,75	10,3	1,52	1,59	0,37	0,05	15,9	83,5	84,5	19,6	16,0	2,89
MA11	3,07	0,08	0,19	0,005	1,15	56,2	1,06	14,8	1,31	2,39	0,47	0,07	18	128	132	34,3	26,4	5,19
MA12	0,48	0,02	0,04	0,002	0,22	9,24	0,19	2,50	0,28	0,50	0,10	0,02	13,9	31,1	26,9	10,2	6,01	2,31
MA13	0,41	0,01	0,07	0,001	1,02	68,7	1,32	27,4	3,51	4,73	0,98	0,03	6,43	45,7	76,7	36,8	42,3	4,02
MA14	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA15	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Anexo IV. Tabla 4 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PCB analizados en las partículas totales en suspensión (PST, alto volumen)

	noPCB				moPCB								iPCB					
Muestreo	PCB 77	PCB 81	PCB 126	PCB 169	PCB 123	PCB 118	PCB 114	PCB 105	PCB 167	PCB 156	PCB 157	PCB 189	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
MA1	0,02	0,001	0,01	0,003	0,001	0,002	0,01	0,33	0,09	0,25	0,07	0,02	0,001	0,13	0,001	1,09	2,02	1,35
MA2	0,001	0,001	0,01	0,001	0,001	0,001	0,004	0,15	0,05	0,16	0,05	0,02	0,001	4E-05	0,001	0,11	1,68	0,74
MA3	1E-04	0,001	0,003	0,001	0,001	0,002	0,002	0,13	0,04	0,001	0,03	0,01	0,001	0,001	0,001	0,02	1,19	0,61
MA4	0,02	0,001	0,01	2E-04	0,02	1,60	0,03	0,53	0,06	0,22	0,06	0,02	0,001	4E-05	7E-05	0,002	0,19	0,19
MA5	0,02	0,001	0,01	0,001	0,03	1,39	0,02	0,56	0,04	0,17	0,04	0,01	0,001	4E-05	0,001	0,16	0,62	0,22
MA6	0,02	0,001	0,01	0,001	0,03	1,57	0,02	0,61	0,08	0,26	0,07	0,01	5E-05	4E-05	0,001	0,14	0,65	0,20
MA7	0,02	1E-04	0,01	0,001	0,02	3,52	0,07	1,33	0,06	0,29	0,07	0,01	5E-05	1,442	1,64	0,65	1,05	0,20
MA8	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,001	0,16	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	4E-05	7E-05	0,03	0,23	0,05
MA9	0,02	1E-04	0,004	0,001	0,002	2,40	0,05	0,98	0,03	0,18	0,04	0,01	0,001	1,37	1,57	0,59	0,67	0,17
MA10	0,02	0,001	0,01	0,001	0,002	1,95	0,03	0,82	0,01	0,11	0,02	0,004	0,002	2,01	1,85	0,46	0,69	0,15
MA11	0,04	0,001	0,01	0,001	0,02	2,29	0,04	0,95	0,05	0,1	0,04	0,01	0,48	2,90	2,77	0,84	1,09	0,24
MA12	0,04	0,002	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,01	0,20	0,001	7E-05	0,001	0,06	0,30
MA13	0,04	0,001	0,01	0,001	0,02	1,13	0,02	0,57	0,11	0,34	0,08	0,01	0,04	0,96	0,31	0,39	0,87	0,35
MA14	0,06	0,002	0,02	0,004	0,003	0,003	0,01	0,29	0,09	0,29	0,07	0,03	0,07	0,001	0,001	0,68	1,21	0,96
MA15	0,03	0,001	0,01	0,001	0,08	3,98	0,08	1,38	0,11	0,27	0,06	0,01	0,06	7,12	6,95	1,35	2,48	0,28

MA = Muestreo Activo; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15); NA = No analizado; Rojo (ND ≈ LOD)

Anexo IV. Tabla 5 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PCB analizados en las partículas en suspensión PM₁₀ (alto volumen)

	noPCB				moPCB								iPCB					
Muestreo	PCB 77	PCB 81	PCB 126	PCB 169	PCB 123	PCB 118	PCB 114	PCB 105	PCB 167	PCB 156	PCB 157	PCB 189	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
MA1	0,02	0,001	0,01	0,002	0,004	0,18	0,01	0,02	0,18	0,29	0,07	0,02	0,005	0,003	0,28	1,06	1,51	1,08
MA2	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,01	0,11	0,02	0,09	0,04	0,01	0,001	4E-05	0,001	0,003	0,52	0,45
MA3	1E-04	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,18	0,02	0,08	0,03	0,01	0,001	4E-05	0,001	0,001	0,72	0,42
MA4	0,02	0,001	0,01	0,001	0,04	1,93	0,03	0,62	0,02	0,15	0,04	0,01	5E-05	4E-05	0,04	0,001	0,44	0,08
MA5	0,01	0,001	0,01	0,001	0,03	1,65	0,02	0,56	0,08	0,22	0,06	0,01	0,004	0,05	7E-05	0,02	0,53	0,14
MA6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA7	0,01	1E-04	0,002	2E-04	0,001	0,73	0,02	0,69	0,01	0,07	0,02	0,003	5E-05	0,01	0,12	0,19	0,26	0,09
MA8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA9	0,01	0,001	0,004	0,001	0,001	1,98	0,03	0,79	0,01	0,14	0,03	0,004	5E-05	0,74	0,70	0,30	0,34	0,10
MA10	0,01	0,001	0,003	2E-04	0,01	2,57	0,05	1,04	0,00	0,15	0,001	0,003	5E-05	1,68	1,52	0,45	1,00	0,10
MA11	0,01	1E-04	0,01	0,001	0,001	0,49	0,01	0,38	0,05	0,08	0,02	0,004	0,10	0,65	0,79	0,37	0,52	0,14
MA12	0,04	0,001	0,01	0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,01	0,08	0,001	0,001	0,002	0,09	0,20
MA13	0,07	0,01	0,02	0,001	0,08	3,55	0,10	3,21	0,18	0,48	0,15	0,01	0,001	0,41	0,02	0,02	0,003	0,07
MA14	0,07	0,002	0,02	0,003	0,003	0,67	0,01	0,14	0,06	0,32	0,06	0,03	0,01	4E-05	0,001	0,25	1,37	0,55
MA15	0,07	0,002	0,01	0,002	0,18	9,87	0,20	2,83	0,20	0,52	0,11	0,01	0,23	14,77	15,01	2,86	5,43	0,35

Anexo IV. Tabla 6 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PCB analizados en las partículas en suspensión PM_{2,5} (alto volumen)

	noPCB				moPCB								iPCB					
Muestreo	PCB 77	PCB 81	PCB 126	PCB 169	PCB 123	PCB 118	PCB 114	PCB 105	PCB 167	PCB 156	PCB 157	PCB 189	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
MA1	0,02	0,002	0,01	0,002	0,02	0,35	0,03	0,29	0,10	0,28	0,07	0,02	0,002	0,14	0,001	0,63	1,32	0,87
MA2	0,001	0,001	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001	0,13	0,03	0,10	0,04	0,01	0,001	2E-04	0,001	0,004	1,83	0,38
MA3	0,02	0,001	0,01	0,001	0,02	0,13	0,02	0,27	0,13	0,29	0,08	0,02	0,001	0,01	0,001	0,003	0,43	0,24
MA4	0,01	0,002	0,01	0,001	0,01	0,81	0,01	0,23	0,001	0,10	0,03	0,01	0,001	4E-05	7E-05	0,001	7E-05	0,05
MA5	0,02	0,001	0,01	2E-04	0,01	1,20	0,02	0,40	0,10	0,16	0,04	0,01	0,001	4E-05	7E-05	0,004	0,17	0,07
MA6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA7	0,02	0,001	0,003	2E-04	0,001	2,18	0,04	0,87	0,02	0,12	0,02	0,01	0,16	4,27	2,91	0,68	0,63	0,22
MA8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA9	0,001	0,001	0,002	2E-04	0,001	0,04	0,001	0,23	0,001	0,03	0,002	0,001	5E-05	4E-05	7E-05	0,001	0,001	0,01
MA10	0,01	0,001	0,003	2E-04	0,001	0,63	0,01	0,43	0,001	0,06	0,001	0,002	0,001	0,49	0,44	0,14	0,29	0,06
MA11	0,01	1E-04	0,003	2E-04	0,002	0,08	0,01	0,27	0,001	0,04	7E-05	0,002	0,15	0,74	0,49	0,13	0,40	0,08
MA12	0,04	0,001	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,06	0,04	0,01	0,01	0,16	0,001	0,001	0,002	0,44	0,15
MA13	0,04	0,001	0,02	0,001	0,002	0,001	0,001	0,13	0,06	0,21	0,05	0,01	0,001	4E-05	7E-05	0,002	0,56	0,11
MA14	0,09	0,003	0,03	0,004	0,10	7,46	0,16	2,36	0,14	0,49	0,10	0,02	0,15	12,3	12,5	2,43	3,05	0,65
MA15	0,02	0,001	0,01	0,001	0,06	2,81	0,07	0,96	0,06	0,17	0,04	0,01	0,05	5,20	5,71	1,19	2,68	0,21

MA = Muestreo Activo;*, Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15); NA = No analizado; Rojo (ND ≈ LOD)

Anexo IV. Tabla 7 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PCB analizados en las partículas en suspensión PM₁ (alto volumen)

Muestreo	noPCB				moPCB								iPCB					
	PCB 77	PCB 81	PCB 126	PCB 169	PCB 123	PCB 118	PCB 114	PCB 105	PCB 167	PCB 156	PCB 157	PCB 189	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
MA1*	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA2*	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA3*	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA4	0,02	0,001	0,01	0,001	0,02	0,90	0,01	0,32	0,02	0,09	0,02	0,01	5E-05	4E-05	7E-05	0,002	0,001	0,06
MA5	0,02	0,001	0,004	2E-04	0,02	1,78	0,04	0,65	0,07	0,10	0,03	0,001	0,02	0,03	0,13	0,001	0,26	0,02
MA6	0,02	0,001	0,01	2E-04	0,02	0,94	0,02	0,39	0,02	0,13	0,03	0,004	5E-05	4E-05	7E-05	0,001	0,36	0,01
MA7	0,02	0,001	0,01	2E-04	0,01	2,77	0,05	1,03	0,09	0,24	0,06	0,01	1E-04	1,84	1,15	0,45	0,56	0,17
MA8	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	E-04	7E-05	6E-05	7E-05	0,001
MA9	0,02	0,001	0,01	0,001	0,01	2,59	0,05	0,96	0,001	0,15	0,03	0,003	5E-05	1,64	1,46	0,36	0,47	0,05
MA10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA11	0,002	1E-04	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	0,18	0,001	0,02	0,002	0,002	0,01	0,41	0,13	0,03	0,31	0,05
MA12	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA13	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA14	0,10	0,003	0,03	0,004	0,09	7,88	0,14	2,66	0,19	0,48	0,09	0,02	0,28	8,68	7,73	1,59	4,60	0,58
MA15	0,03	0,003	0,004	0,001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

MA = Muestreo Activo; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15); NA = No analizado; Rojo (ND ≈ LOD)

Anexo IV. Tabla 8 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCB y las variables meteorológicas (PUF, alto volumen)

PCB	77	81	126	169	123	118	114	105	167	156	157	189	28	52	101	153	138	180	T	VV	HR	P	RS
77	1																						
81	0,962**	1																					
126	0,887**	0,847**	1																				
169	0,887**	0,883**	0,775**	1																			
123	0,462	0,468	0,790**	0,458	1																		
118	0,387	0,407	0,711**	0,329	0,960**	1																	
114	0,321	0,338	0,667*	0,304	0,966**	0,982**	1																
105	0,354	0,361	0,706**	0,250	0,939**	0,966**	0,928**	1															
167	0,245	0,213	0,613*	0,211	0,899**	0,894**	0,907**	0,912**	1														
156	0,320	0,310	0,689**	0,358	0,963**	0,913**	0,916**	0,932**	0,922**	1													
157	0,341	0,345	0,702**	0,386	0,966**	0,911**	0,912**	0,929**	0,907**	0,998**	1												
189	0,622*	0,633*	0,853**	0,691**	0,918**	0,799**	0,797**	0,800**	0,771**	0,898	0,914**	1											
28	0,569*	0,671*	0,455	0,584	0,249	0,263	0,128	0,270	-0,022	0,222	0,263	0,407	1										
52	0,655*	0,717**	0,676*	0,613	0,537	0,583*	0,470	0,546	0,280	0,474	0,501	0,563*	0,839**	1									
101	0,545	0,608*	0,646*	0,488	0,607*	0,678*	0,566*	0,654*	0,396	0,567*	0,589*	0,571*	0,776**	0,979**	1								
153	0,224	0,246	0,476	0,205	0,706**	0,784**	0,699**	0,798**	0,593*	0,754**	0,757**	0,586*	0,575*	0,759**	0,853**	1							
138	0,177	0,190	0,490	0,168	0,774**	0,829**	0,764**	0,857**	0,696**	0,838**	0,837**	0,646*	0,461	0,683*	0,794**	0,983**	1						
180	0,268	0,278	0,523	0,286	0,707**	0,728**	0,648*	0,769**	0,569*	0,782**	0,789**	0,660*	0,602*	0,758**	0,834**	0,971**	0,969**	1					
T	0,900**	0,883**	0,847**	0,787**	0,495	0,447	0,344	0,468	0,296	0,418	0,443	0,659*	0,710**	0,761**	0,677*	0,431	0,382	0,499	1				
VV	0,653	0,711**	0,721**	0,472	0,595*	0,636*	0,570*	0,641*	0,570*	0,480	0,498	0,587*	0,346	0,567*	0,565*	0,344	0,356	0,304	0,545*	1			
HR	-0,855**	-0,811**	-0,919**	-0,682*	-0,726**	-0,720**	-0,651*	-0,705**	-0,593*	-0,618*	-0,628*	-0,740**	-0,473	-0,726**	-0,699**	-0,538	-0,529	-0,538	-0,832**	-0,638*	1		
P	-0,587*	-0,532	-0,597*	-0,390	-0,395	-0,519	-0,394	-0,499	-0,318	-0,331	-0,329	-0,319	-0,530	-0,713**	-0,718**	-0,599*	-0,514	-0,539	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	0,622*	0,567*	0,803**	0,414	0,721**	0,695**	0,672*	0,703**	0,596*	0,622*	0,623*	0,662*	0,170	0,547	0,552	0,455	0,503	0,485	0,641**	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo IV. Tabla 9 matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCB y las variables meteorológicas (PST, alto volumen)

PCB	77	81	126	169	123	118	114	105	167	156	157	189	28	52	101	153	138	180	T	VV	HR	P	RS
77	1																						
81	0,406	1																					
126	0,778**	0,441	1																				
169	0,429	0,660**	0,739**	1																			
123	0,235	-0,068	0,144	-0,216	1																		
118	0,184	-0,569*	-0,081	-0,512	0,720**	1																	
114	0,210	-0,538*	-0,016	-0,428	0,698**	0,984**	1																
105	0,221	-0,570*	0,012	-0,389	0,656**	0,979**	0,985**	1															
167	0,396	0,092	0,714**	0,318	0,540*	0,268	0,332	0,328	1														
156	0,507	-0,150	0,709	0,196	0,450	0,445	0,493	0,526*	0,861**	1													
157	0,331	-0,111	0,675**	0,218	0,368	0,267	0,317	0,343	0,925**	0,936**	1												
189	0,419	0,389	0,798**	0,694**	-0,138	-0,347	-0,251	-0,274	0,568*	0,481	0,577*	1											
28	0,485	0,328	0,056	0,050	0,067	0,103	0,078	0,102	-0,122	-0,094	-0,214	-0,148	1										
52	0,255	-0,157	0,019	-0,165	0,767**	0,762**	0,789**	0,756**	0,314	0,262	0,107	-0,275	0,269	1									
101	0,221	-0,181	-0,018	-0,187	0,759**	0,782**	0,811**	0,773**	0,277	0,234	0,074	-0,281	0,257	0,995**	1								
153	0,412	-0,040	0,414	0,334	0,463	0,523*	0,626*	0,638*	0,532*	0,547*	0,406	0,178	0,228	0,729**	0,724**	1							
138	0,038	0,104	0,320	0,378	0,406	0,219	0,329	0,312	0,620*	0,417	0,475	0,340	-0,028	0,561*	0,552*	0,757**	1						
180	0,090	0,416	0,529*	0,789**	-0,312	-0,523*	-0,404	-0,401	0,400	0,220	0,370	0,767**	-0,101	-0,242	-0,255	0,325	0,583*	1					
T	0,076	-0,431	-0,358	-0,431	-0,057	0,426	0,371	0,414	-0,511	-0,204	-0,450	-0,557*	0,325	0,187	0,223	-0,021	-0,507	-0,704**	1				
VV	-0,024	-0,389	-0,188	-0,380	0,533*	0,641*	0,606*	0,633*	0,003	0,169	-0,028	-0,534*	-0,132	0,540*	0,543*	0,215	-0,007	-0,662**	0,545*	1			
HR	0,151	0,686**	0,438	0,613*	-0,079	-0,564*	-0,488	-0,565*	0,331	-0,014	0,156	0,622*	-0,147	-0,133	-0,162	0,039	0,396	0,717**	-0,832**	-0,638*	1		
P	-0,160	0,350	0,152	0,419	-0,045	-0,402	-0,313	-0,379	0,234	0,010	0,154	0,424	-0,290	-0,103	-0,122	0,123	0,488	0,663**	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	-0,146	-0,503	-0,338	-0,480	-0,062	0,269	0,155	0,234	-0,376	-0,046	-0,143	-0,409	0,068	-0,270	-0,239	-0,368	-0,635*	-0,609*	0,641*	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo IV. Tabla 10 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCB y las variables meteorológicas (PM₁₀, alto volumen)

PCB	77	81	126	169	123	118	114	105	167	156	157	189	28	52	101	153	138	180	T	VV	HR	P	RS
77	1																						
81	0,715*	1																					
126	0,775**	0,667*	1																				
169	0,489	0,667*	0,768**	1																			
123	0,871**	0,706*	0,774**	0,530	1																		
118	0,843**	0,710*	0,691*	0,403	0,960**	1																	
114	0,855**	0,713*	0,715*	0,443	0,963**	0,994**	1																
105	0,777**	0,603*	0,577	0,251	0,910**	0,982**	0,971**	1															
167	0,575	0,526	0,921**	0,752**	0,678	0,582	0,632*	0,488	1														
156	0,685*	0,710*	0,877**	0,674*	0,867**	0,850**	0,869**	0,787**	0,890**	1													
157	0,528	0,614*	0,844**	0,837**	0,756**	0,650*	0,676*	0,551	0,903**	0,907**	1												
189	0,307	0,507	0,726*	0,870**	0,341	0,175	0,226	0,023	0,777**	0,574	0,753**	1											
28	0,874**	0,460	0,684*	0,331	0,812**	0,760**	0,785**	0,712*	0,566	0,599	0,474	0,171	1										
52	0,870**	0,656*	0,718*	0,457	0,960**	0,964**	0,983**	0,934**	0,650*	0,836**	0,669*	0,237	0,863**	1									
101	0,872**	0,651*	0,729*	0,466	0,960**	0,960**	0,981**	0,929**	0,664*	0,841**	0,678*	0,252	0,868**	1,000**	1								
153	0,821**	0,634*	0,843**	0,568	0,876**	0,877**	0,918**	0,834**	0,832**	0,910**	0,754**	0,439	0,800**	0,933**	0,940**	1							
138	0,814**	0,659*	0,810**	0,586	0,936**	0,915**	0,948**	0,865**	0,797**	0,917**	0,786**	0,433	0,800**	0,966**	0,970**	0,973**	1						
180	-0,009	0,156	0,453	0,671*	0,007	-0,106	-0,019	-0,210	0,650*	0,352	0,512	0,824**	-0,013	0,034	0,051	0,317	0,265	1					
T	-0,008	-0,257	-0,336	-0,729*	-0,143	0,054	-0,008	0,181	-0,497	-0,299	-0,563	-0,787**	0,031	-0,065	-0,073	-0,163	-0,247	-0,777**	1				
VV	0,380	0,276	0,156	-0,222	0,566	0,703*	0,666*	0,802**	0,146	0,475	0,219	-0,385	0,383	0,590	0,581	0,461	0,468	-0,528	0,545*	1			
HR	0,264	0,388	0,386	0,742**	0,194	0,023	0,088	-0,128	0,399	0,219	0,399	0,716*	0,184	0,172	0,178	0,233	0,298	0,688*	-0,832**	-0,638*	1		
P	0,132	0,218	0,317	0,547	0,133	-0,045	0,038	-0,134	0,480	0,248	0,404	0,739**	0,033	0,094	0,106	0,238	0,264	0,760**	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	-0,445	-0,508	-0,499	-0,765**	-0,408	-0,335	-0,409	-0,218	-0,528	-0,451	-0,520	-0,575	-0,444	-0,499	-0,503	-0,562	-0,585	-0,646*	0,641*	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo IV. Tabla 11 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCB y las variables meteorológicas (PM_{2.5}, alto volumen)

PCB	77	81	126	169	123	118	114	105	167	156	157	189	28	52	101	153	138	180	T	VV	HR	P	RS
77	1																						
81	0,651*	1																					
126	0,891**	0,758**	1																				
169	0,811**	0,848**	0,879**	1																			
123	0,743**	0,651*	0,742**	0,784**	1																		
118	0,786**	0,684*	0,694**	0,711**	0,900**	1																	
114	0,792**	0,695**	0,735**	0,773**	0,936**	0,986**	1																
105	0,747**	0,638*	0,662*	0,683*	0,887**	0,989**	0,986**	1															
167	0,630*	0,488	0,783**	0,659*	0,615*	0,466	0,547	0,445	1														
156	0,757**	0,736**	0,920**	0,858**	0,783**	0,713**	0,785**	0,719**	0,835**	1													
157	0,627*	0,696**	0,851**	0,813**	0,698**	0,568*	0,648*	0,560*	0,879**	0,957**	1												
189	0,600*	0,732**	0,785**	0,879**	0,663*	0,539	0,633*	0,534	0,806**	0,901**	0,948**	1											
28	0,479	0,006	0,125	0,207	0,261	0,456	0,437	0,458	0,038	0,078	-0,059	0,049	1										
52	0,772**	0,594*	0,632*	0,690**	0,883**	0,978**	0,975**	0,984**	0,406	0,676*	0,518	0,512	0,550	1									
101	0,786**	0,611*	0,663*	0,723**	0,923**	0,978**	0,980**	0,978**	0,435	0,691**	0,540	0,531	0,498	0,993**	1								
153	0,749**	0,668*	0,673*	0,770**	0,910**	0,951**	0,979**	0,959**	0,476	0,741**	0,598*	0,606*	0,465	0,968**	0,971**	1							
138	0,559*	0,490	0,537	0,732**	0,820**	0,728**	0,781**	0,727**	0,462	0,634*	0,592*	0,622*	0,249	0,773**	0,804**	0,836**	1						
180	0,394	0,641*	0,559*	0,763**	0,474	0,420	0,527	0,435	0,579*	0,708**	0,721**	0,823**	0,093	0,425	0,425	0,596*	0,649*	1					
T	-0,217	-0,341	-0,476	-0,489	-0,232	-0,007	-0,094	0,033	-0,699**	-0,548	-0,721**	-0,684*	0,369	0,035	-0,004	-0,097	-0,411	-0,614*	1				
VV	-0,174	-0,338	-0,300	-0,457	0,060	0,162	0,080	0,187	-0,386	-0,271	-0,385	-0,579*	-0,036	0,182	0,170	0,094	0,041	-0,505	0,545*	1			
HR	0,503	0,499	0,602*	0,733**	0,468	0,221	0,314	0,171	0,712**	0,591*	0,690**	0,759**	-0,075	0,209	0,268	0,326	0,572*	0,634*	-0,832**	-0,638*	1		
P	0,157	0,345	0,272	0,438	0,156	0,059	0,132	0,026	0,476	0,399	0,531	0,598*	-0,067	0,059	0,059	0,200	0,464	0,712**	-0,725**	-0,386	0,694*	1	
RS	-0,328	-0,250	-0,392	-0,560*	-0,463	-0,148	-0,261	-0,145	-0,500	-0,444	-0,499	-0,540	0,154	-0,208	-0,278	-0,332	-0,648*	-0,510	0,641*	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo IV. Tabla 12 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCB y las variables meteorológicas (PM₁, alto volumen)

PCB	77	81	126	169	123	118	114	105	167	156	157	189	28	52	101	153	138	180	T	VV	HR	P	RS
77	1																						
81	0,784*	1																					
126	0,950**	0,598	1																				
169	0,893**	0,736*	0,852**	1																			
123	0,976**	0,921**	0,959**	0,880**	1																		
118	0,962**	0,914**	0,937**	0,795*	0,897**	1																	
114	0,949**	0,900**	0,915**	0,771*	0,881**	0,998**	1																
105	0,953**	0,886**	0,932**	0,770*	0,884**	0,998**	0,997**	1															
167	0,888**	0,844**	0,883**	0,746*	0,876**	0,909**	0,906**	0,906**	1														
156	0,935**	0,884**	0,948**	0,741*	0,876**	0,976**	0,967**	0,977**	0,921**	1													
157	0,860**	0,829*	0,880**	0,618	0,802	0,930**	0,925**	0,933**	0,908**	0,980**	1												
189	0,952**	0,889**	0,983**	0,888**	0,908**	0,919**	0,893**	0,913**	0,876**	0,938**	0,870**	1											
28	0,966**	0,899**	0,945**	0,934**	0,958**	0,909**	0,897**	0,901**	0,860**	0,860**	0,754*	0,917**	1										
52	0,955**	0,886**	0,948**	0,875**	0,889**	0,964**	0,956**	0,964**	0,865**	0,933**	0,847**	0,945**	0,957**	1									
101	0,966**	0,904**	0,950**	0,891**	0,907**	0,964**	0,956**	0,962**	0,856**	0,924**	0,833*	0,940**	0,968**	0,997**	1								
153	0,943**	0,886**	0,939**	0,848**	0,866**	0,973**	0,966**	0,973**	0,873**	0,949**	0,877**	0,943**	0,932**	0,996**	0,990**	1							
138	0,972**	0,897**	0,966**	0,901**	0,943**	0,942**	0,932**	0,940**	0,869**	0,912**	0,818*	0,942**	0,988**	0,985**	0,989**	0,969**	1						
180	0,954**	0,879**	0,964**	0,888**	0,901**	0,948**	0,934**	0,947**	0,911**	0,939**	0,863**	0,976**	0,952**	0,984**	0,977**	0,981**	0,974**	1					
T	-0,502	-0,618	-0,381	-0,305	-0,647	-0,415	-0,405	-0,396	-0,544	-0,454	-0,497	-0,386	-0,415	-0,267	-0,297	-0,251	-0,376	-0,317	1				
VV	-0,438	0,105	-0,597	-0,336	-0,588	-0,440	-0,404	-0,451	-0,360	-0,466	-0,392	-0,587	-0,496	-0,446	-0,457	-0,413	-0,495	-0,490	0,545*	1			
HR	0,809**	0,894**	0,664	0,773*	0,940**	0,733*	0,708*	0,705	0,696	0,706	0,625	0,784*	0,849**	0,721*	0,757*	0,686	0,806*	0,731*	-0,832**	-0,638*	1		
P	0,288	0,585	0,196	0,391	0,341	0,259	0,243	0,225	0,567	0,317	0,366	0,370	0,295	0,234	0,220	0,249	0,250	0,355	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	-0,582	-0,856**	-0,351	-0,541	-0,726*	-0,772*	-0,771*	-0,766*	-0,487	-0,667	-0,537	-0,686	-0,805*	-0,820*	-0,847**	-0,799*	-0,818*	-0,722*	0,641*	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo IV. Tabla 13 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PCB analizados en las muestras de captadores pasivos

Muestreo	noPCB				moPCB								iPCB					
	PCB 77	PCB 81	PCB 126	PCB 169	PCB 123	PCB 118	PCB 114	PCB 105	PCB 167	PCB 156	PCB 157	PCB 189	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180
MP1 ¹	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MP2 ²	0,32	0,01	0,03	0,005	0,19	9,33	0,20	2,64	0,39	0,73	0,16	0,03	4,48	12,4	13,0	5,53	6,49	1,54
MP3 ₁	0,33	0,01	0,03	0,01	0,23	11,44	0,20	3,78	0,85	0,79	0,18	0,03	6,48	19,6	17,1	6,29	7,29	1,81
MP4 ²	1,56	0,04	0,16	0,02	0,29	13,88	0,21	4,34	0,33	1,12	0,21	0,05	7,24	19,0	26,8	9,88	14,7	3,61
MP5 ¹	3,74	0,10	0,33	0,05	0,71	26,39	0,48	9,00	0,95	2,14	0,41	0,09	23,3	43,2	53,6	21,7	32,7	8,50
MP6 ²	2,59	0,06	0,23	0,02	0,42	18,78	0,34	6,01	0,81	1,35	0,25	0,06	14,3	27,1	38,4	15,7	23,0	6,07
MP7 ¹	0,98	0,03	0,11	0,02	0,51	30,20	0,49	9,53	0,83	2,47	0,49	0,09	25,2	64,5	61,2	18,8	26,4	6,66
MP8 ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

MP = Muestreo Pasivo; ¹ 1 mes de duración; ² 2 meses de duración; NA = No Analizado; Invierno (MP1 y MP2), primavera (MP3 y MP4), verano (MP5 y MP6), y otoño (MP7 y MP8)

7.5.- Anexo V: Retardantes de llama halogenados

Anexo V. Tabla 1 Concentración (pg/m³) total (PUF+PST) de los congéneres de PBDE e isómeros de DP analizados (alto volumen)

	BDE-																														DP			
Muestreo	209	206	207	208	203	196	197	204	201	171	180	191	183	184	156&169	138	140	153	154	126	85	99	119	100	77	66	47	28	17	30	TPBDE	syn	anti	TDP
MA1	15,2	0,89	1,41	0,90	1,38	0,41	0,41	ND	0,62	ND	ND	0,09	0,63	0,11	ND	0,04	ND	0,90	0,22	ND	0,04	0,84	0,07	0,23	0,03	0,10	0,93	0,10	0,05	ND	25,6	0,76	1,19	1,95
MA2	5,09	0,40	0,67	ND	ND	0,10	0,15	ND	ND	ND	ND	0,02	0,24	0,02	ND	ND	ND	0,16	0,14	ND	0,01	0,63	0,03	0,19	0,01	0,05	0,84	0,06	0,05	ND	8,87	0,38	0,56	0,93
MA3	22,2	1,19	2,27	1,28	1,54	0,48	0,64	ND	0,88	0,09	0,07	0,12	0,79	0,17	ND	0,06	ND	0,33	0,28	ND	0,04	1,06	0,06	0,29	0,03	0,07	1,07	0,08	0,07	ND	35,1	0,53	0,40	0,93
MA4	4,20	0,64	0,48	0,28	0,24	0,10	0,05	ND	0,08	ND	ND	ND	0,07	N.D	ND	ND	ND	0,07	ND	ND	ND	0,57	ND	0,11	ND	0,08	2,03	0,18	ND	ND	9,18	1,79	4,74	6,53
MA5	4,37	0,36	0,34	0,13	0,09	0,06	0,03	ND	0,08	ND	ND	ND	0,05	N.D	ND	ND	ND	0,01	0,52	ND	ND	0,26	ND	0,09	ND	0,02	0,64	0,08	0,04	ND	7,16	0,97	1,65	2,62
MA6	3,99	0,30	0,40	0,13	ND	N.D	N.D	ND	N.D	ND	ND	ND	0,09	N.D	ND	ND	ND	0,03	N.D	ND	ND	0,29	ND	0,08	ND	0,01	0,83	0,09	0,04	ND	6,28	0,29	0,94	1,23
MA7	16,9	0,96	0,73	0,51	0,11	0,07	0,06	ND	0,03	ND	ND	ND	0,05	N.D	ND	ND	ND	0,02	0,20	ND	0,02	0,68	ND	0,21	0,01	0,09	1,92	0,18	ND	ND	22,7	0,25	0,65	0,91
MA8	5,38	0,22	0,28	0,14	ND	N.D	N.D	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	N.D	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	2,24	ND	1,00	ND	ND	6,79	N.D	ND	ND	16,1	0,07	0,08	0,14
MA9	20,2	0,86	0,60	0,21	ND	N.D	N.D	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	N.D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,29	ND	0,71	ND	ND	5,18	0,32	0,08	ND	30,4	0,97	1,57	2,53	
MA10	16,9	1,17	0,91	0,43	0,16	0,06	0,05	ND	ND	ND	ND	ND	0,05	N.D	ND	ND	ND	0,03	0,12	ND	0,01	0,66	0,01	0,18	ND	0,05	1,52	0,10	0,04	ND	22,4	0,70	0,63	1,33
MA11	20,7	0,91	0,94	0,43	0,19	0,11	0,07	ND	0,07	0,01	0,01	0,01	0,07	0,01	ND	ND	ND	0,06	ND	ND	0,04	1,24	0,04	0,33	ND	0,10	2,39	0,17	0,07	ND	28,0	1,26	3,36	4,61
MA12	5,35	0,27	0,34	0,19	0,15	0,05	0,03	ND	0,06	ND	ND	N.D	0,09	0,004	0,01	ND	ND	0,02	0,71	0,01	0,01	0,49	0,03	0,15	0,05	0,12	3,32	0,14	0,03	ND	11,6	0,19	1,39	1,59
MA13	2,25	0,18	0,21	0,10	0,06	0,03	0,03	ND	0,03	ND	N.D.	N.D	0,04	0,004	ND	ND	ND	0,03	0,67	ND	0,05	0,35	ND	0,09	0,001	0,04	1,12	0,05	0,02	ND	5,35	0,08	1,63	1,71
MA14	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
MA15	6,47	0,18	0,27	0,17	0,22	0,05	0,05	ND	0,04	ND	N.D	N.D	0,09	0,01	ND	0,03	ND	0,06	ND	ND	ND	0,81	ND	0,24	ND	ND	2,07	ND	ND	ND	10,8	0,16	1,38	1,54

MA = Muestreo Activo; ND = No Detectado (< límite de detección); NA = No Analizado; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15)

Anexo V. Tabla 2 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres mayoritarios de PBDE y otros retardantes de llama y las variables meteorológicas (concentración total, alto volumen)

	BDE-209	BDE-207	BDE-206	BDE-99	BDE-47	BB-153	HBBz	PBEB	TDP	Mirex	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
BDE-209	1															
BDE-207	0,740**	1														
BDE-206	0,900**	0,784**	1													
BDE-99	0,436	0,105	0,188	1												
BDE-47	0,071	-0,289	-0,146	0,852**	1											
BB-153	0,274	-0,082	0,133	0,272	0,307	1										
HBBz	0,481	0,342	0,259	0,718	0,669	0,785	1									
PBEB	0,375	-0,112	0,247	0,341	0,703*	0,319	0,754	1								
TDP	0,013	-0,082	0,144	-0,100	-0,095	0,077	0,480	0,088	1							
Mirex	-0,102	-0,514	-0,258	-0,097	0,651	0,212	0,843	0,880**	0,227	1						
f_{anti}	-0,527	-0,635*	-0,633*	-0,398	-0,100	0,432	0,374	0,149	0,193	0,551	1					
T	0,300	-0,278	0,210	0,551*	0,668**	0,404	0,446	0,776**	0,203	0,630	-0,109	1				
VV	-0,155	-0,538*	-0,276	0,284	0,372	0,368	-0,322	0,203	-0,185	0,353	0,106	0,545*	1			
HR	-0,290	0,234	-0,257	-0,386	-0,381	-0,506	-0,020	-0,417	-0,220	-0,365	0,171	-0,832**	-0,640*	1		
P	-0,256	0,208	-0,153	-0,359	-0,341	-0,168	-0,043	-0,439	-0,346	-0,691*	0,018	-0,725**	-0,386	0,697**	1	
RS	0,041	-0,212	0,181	0,034	0,152	0,304	-0,482	0,171	0,308	0,271	-0,195	0,641*	0,347	-0,832**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo V. Tabla 3 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PBDE e isómeros de DP analizados en la fase gas (PUF, alto volumen)

	BDE-																												DP					
Muestreo	209	206	207	208	203	196	197	204	201	171	180	191	183	184	156&169	138	140	153	154	126	85	99	119	100	77	66	47	28	17	30	TPBDE	syn	anti	TDP
MA1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	0,01	0,01	ND	ND	0,03	ND	0,01	ND	0,01	0,27	0,08	0,04	ND	0,47	0,22	0,13	0,35
MA2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	0,12	ND	0,06	ND	0,02	0,52	0,06	0,05	ND	0,86	0,02	ND	0,02	
MA3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,21	ND	0,09	ND	0,04	0,72	0,07	0,06	ND	1,19	0,17	ND	0,17
MA4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	0,37	ND	0,11	ND	0,06	1,85	0,18	ND	ND	2,62	0,52	1,26	1,79
MA5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,001	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,09	ND	0,04	ND	0,02	0,49	0,08	0,04	ND	0,77	ND	0,02	0,02
MA6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,14	ND	0,04	ND	ND	0,66	0,09	0,04	ND	1,00	0,05	0,46	0,50
MA7	0,96	0,02	0,01	0,03	ND	0,03	0,01	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	ND	0,02	0,20	ND	0,02	0,58	ND	0,20	0,01	0,09	1,85	0,18	ND	ND	4,22	0,25	0,65	0,91
MA8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,004	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	2,11	ND	0,98	ND	ND	6,74	ND	ND	ND	9,85	0,07	0,06	0,13
MA9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,12	ND	0,68	ND	ND	ND	5,11	0,32	0,08	ND	8,31	0,29	0,02	0,31
MA10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,004	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	0,01	0,55	0,01	0,17	ND	0,05	1,46	0,09	0,04	ND	2,39	0,26	0,02	0,29
MA11	1,66	0,07	0,11	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	0,04	ND	ND	0,03	1,07	0,04	0,30	ND	0,10	2,23	0,17	0,07	ND	5,95	0,74	0,43	1,17
MA12	0,82	0,06	0,13	0,04	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	0,71	0,01	ND	0,33	0,03	0,12	0,05	0,11	3,10	0,14	0,03	ND	5,70	0,02	0,85	0,88
MA13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	0,01	0,67	ND	0,05	0,25	ND	0,08	ND	0,03	0,95	0,05	0,01	ND	2,11	ND	0,87	0,87
MA14	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
MA15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,79	ND	0,24	ND	ND	ND	1,98	ND	ND	ND	3,00	0,05	0,87	0,92

Anexo V. Tabla 4 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PBDE e isómeros de DP analizados en las partículas totales en suspensión (PST, alto volumen)

	BDE-																													DP				
Muestreo	209	206	207	208	203	196	197	204	201	171	180	191	183	184	156&169	138	140	153	154	126	85	99	119	100	77	66	47	28	17	30	TPBDE	syn	anti	TDP
MA1	15,2	0,89	1,41	0,90	1,38	0,41	0,41	ND	0,62	ND	ND	0,09	0,62	0,11	ND	0,04	ND	0,90	0,21	ND	0,04	0,81	0,07	0,21	0,03	0,09	0,67	0,02	0,01	ND	25,1	0,54	1,06	1,60
MA2	5,09	0,40	0,67	ND	ND	0,10	0,15	ND	ND	ND	ND	0,02	0,24	0,02	ND	ND	ND	0,16	0,12	ND	0,01	0,51	0,03	0,13	0,01	0,03	0,33	ND	ND	ND	8,01	0,36	0,56	0,91
MA3	22,2	1,19	2,27	1,28	1,54	0,48	0,64	ND	0,88	0,09	0,07	0,12	0,79	0,17	ND	0,06	ND	0,32	0,28	ND	0,04	0,86	0,06	0,20	0,03	0,03	0,35	0,01	0,01	ND	33,9	0,36	0,40	0,75
MA4	4,20	0,64	0,48	0,28	0,24	0,10	0,05	ND	0,08	ND	ND	ND	0,06	ND	ND	ND	ND	0,04	ND	ND	ND	0,20	ND	ND	ND	0,02	0,18	ND	ND	ND	6,57	1,27	3,48	4,75
MA5	4,37	0,36	0,34	0,13	0,09	0,06	0,03	ND	0,08	ND	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	ND	ND	0,52	ND	ND	0,16	ND	0,05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,39	0,97	1,64	2,60
MA6	3,99	0,30	0,40	0,13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,06	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	0,15	ND	0,03	ND	0,01	0,17	ND	ND	ND	5,28	0,24	0,48	0,72
MA7	15,9	0,94	0,72	0,48	0,11	0,04	0,05	ND	0,03	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,10	ND	0,01	ND	ND	0,06	ND	ND	ND	18,49	ND	ND	N,D	
MA8	5,38	0,22	0,28	0,14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,13	ND	0,02	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	6,23	ND	0,01	0,01	
MA9	20,2	0,86	0,60	0,21	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,16	ND	0,03	ND	ND	0,07	ND	ND	ND	22,1	0,68	1,55	2,23	
MA10	16,9	1,17	0,91	0,43	0,16	0,06	0,05	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	ND	ND	ND	ND	0,02	0,12	ND	ND	0,11	ND	0,01	ND	0,002	0,05	0,002	ND	ND	20,0	0,43	0,61	1,05
MA11	19,0	0,83	0,83	0,40	0,19	0,11	0,07	ND	0,07	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	0,01	0,17	ND	0,04	ND	ND	0,15	0,005	ND	ND	22,0	0,52	2,92	3,44
MA12	4,53	0,21	0,21	0,15	0,15	0,05	0,03	ND	0,06	ND	ND	ND	0,06	0,004	0,01	ND	ND	0,02	ND	ND	0,01	0,16	ND	0,03	ND	0,01	0,22	ND	ND	ND	5,92	0,17	0,54	0,71
MA13	2,25	0,18	0,21	0,10	0,06	0,03	0,03	ND	0,03	ND	ND	ND	0,03	0,004	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,10	ND	0,02	0,001	0,01	0,17	0,004	0,001	ND	3,24	0,08	0,76	0,84
MA14	11,7	0,49	0,66	0,34	0,14	0,05	0,07	ND	0,06	ND	ND	ND	0,07	0,01	ND	ND	ND	0,03	ND	0,10	ND	0,22	ND	0,04	ND	ND	0,18	ND	ND	0,003	14,2	0,44	0,96	1,40
MA15	6,47	0,18	0,27	0,17	0,22	0,05	0,05	ND	0,04	ND	ND	ND	0,09	0,01	ND	0,03	ND	0,06	ND	ND	ND	0,02	ND	0,003	ND	ND	0,10	ND	ND	ND	7,76	0,11	0,51	0,62

MA = Muestreo Activo; ND = No Detectado (< límite de detección); NA = No Analizado; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15)

Anexo V. Tabla 5 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PBDE e isómeros de DP analizados en las partículas en suspensión PM₁₀ (alto volumen)

	BDE-																														DP			
Muestreo	209	206	207	208	203	196	197	204	201	171	180	191	183	184	156&169	138	140	153	154	126	85	99	119	100	77	66	47	28	17	30	TPBDE	syn	anti	TDP
MA1	9,66	0,74	1,52	ND	ND	0,20	0,25	ND	ND	ND	ND	0,09	0,30	0,04	ND	ND	ND	0,11	0,17	ND	0,03	0,32	0,05	0,07	0,01	0,04	0,29	0,01	ND	ND	13,9	0,50	1,19	1,69
MA2	4,17	0,26	0,42	0,20	0,24	0,10	0,15	ND	0,11	ND	ND	0,02	0,25	0,02	ND	0,01	ND	0,10	0,07	ND	0,09	0,36	0,02	0,08	0,01	0,01	0,22	ND	ND	ND	6,93	0,34	0,64	0,98
MA3	4,82	0,52	1,22	0,66	0,91	0,27	0,41	ND	0,52	0,07	0,06	0,08	0,48	0,10	ND	0,08	0,04	0,21	0,16	ND	ND	0,49	0,09	0,14	0,02	0,03	0,21	ND	ND	ND	11,6	0,24	0,30	0,54
MA4	2,13	0,08	0,17	0,08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,10	ND	ND	ND	ND	0,04	ND	ND	ND	0,17	ND	0,05	ND	0,01	0,12	ND	ND	ND	2,93	0,49	2,40	2,89
MA5	3,99	0,10	0,17	0,07	0,06	0,04	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,07	ND	ND	ND	0,02	0,03	ND	ND	ND	0,20	ND	0,04	ND	ND	0,19	ND	ND	ND	5,00	0,49	0,93	1,43
MA6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
MA7	6,24	0,36	0,37	0,19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,07	ND	ND	ND	ND	0,06	ND	ND	ND	7,33	ND	ND	ND
MA8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
MA9	15,7	0,55	0,63	0,27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08	ND	0,01	ND	ND	0,08	ND	ND	ND	17,3	0,38	2,85	3,23
MA10	14,2	0,71	0,53	0,25	0,13	0,04	0,22	0,03	0,04	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,06	ND	0,003	ND	ND	0,04	0,004	ND	ND	16,3	0,16	0,23	0,39
MA11	14,9	1,07	1,05	0,49	0,16	0,08	0,06	ND	0,07	ND	ND	ND	0,07	0,002	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,13	ND	0,02	ND	0,003	0,10	0,003	ND	ND	18,2	0,35	2,51	2,86
MA12	2,06	0,20	0,23	0,12	0,12	0,05	0,05	ND	0,05	ND	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	ND	0,06	ND	ND	0,03	0,34	ND	0,06	ND	0,01	0,29	ND	ND	ND	3,73	0,31	0,49	0,80
MA13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	0,65	ND	ND	0,10	ND	0,01	ND	ND	0,18	ND	ND	ND	0,97	0,07	0,09	0,17
MA14	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
MA15	3,16	0,22	0,40	0,21	0,31	0,12	0,10	ND	0,12	ND	0,04	0,02	0,12	0,02	ND	ND	ND	0,07	ND	ND	ND	0,04	0,03	0,01	ND	0,01	0,11	ND	ND	ND	5,11	0,20	0,66	0,86

Anexo V. Tabla 6 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PBDE e isómeros de DP analizados en las partículas en suspensión PM_{2,5} (alto volumen)

	BDE-																												DP						
Muestreo	209	206	207	208	203	196	197	204	201	171	180	191	183	184	156&169	138	140	153	154	126	85	99	119	100	77	66	47	28	17	30	TPBDE	syn	anti	TDP	
MA1	4,68	0,36	0,69	0,31	0,38	0,17	0,25	ND	0,11	0,01	ND	0,04	0,41	0,04	ND	0,07	ND	0,27	0,20	ND	0,03	0,52	0,07	0,11	0,01	0,05	0,34	0,02	0,01	ND	9,16	0,52	0,84	1,36	
MA2	1,80	0,07	0,17	0,08	0,16	0,04	0,06	ND	0,12	ND	ND	ND	0,09	0,01	ND	ND	ND	0,04	0,31	ND	ND	0,23	0,06	0,07	ND	0,01	0,32	0,03	0,02	ND	3,70	0,16	0,04	0,20	
MA3	3,13	0,53	1,22	0,67	0,83	0,35	0,46	ND	0,57	0,04	0,08	0,09	0,56	0,13	ND	0,05	ND	0,24	0,20	ND	0,03	0,62	0,03	0,12	0,01	0,02	0,20	0,01	0,01	ND	10,2	0,20	0,13	0,32	
MA4	1,92	0,13	0,12	0,05	0,06	0,04	0,03	0,03	0,03	ND	ND	ND	0,06	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,11	ND	0,03	ND	0,01	0,09	ND	ND	ND	2,69	0,63	3,19	3,82	
MA5	ND	0,28	0,23	0,09	0,21	0,13	0,03	ND	0,05	ND	ND	ND	0,04	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,09	ND	0,02	ND	ND	0,08	ND	ND	0,25	1,52	0,28	1,16	1,44	
MA6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		
MA7	5,39	0,34	0,18	0,32	0,16	0,09	0,04	ND	0,12	ND	ND	ND	0,09	ND	ND	ND	ND	0,02	0,50	ND	ND	0,20	ND	0,05	ND	ND	0,21	ND	ND	ND	7,71	ND	0,16	0,16	
MA8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
MA9	11,7	0,68	0,48	0,12	0,09	0,04	0,02	ND	0,03	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,09	ND	0,01	ND	0,004	0,06	ND	ND	ND	13,4	0,27	1,97	2,23	
MA10	1,11	0,14	0,15	0,07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,05	ND	0,01	ND	ND	0,04	ND	ND	ND	1,61	0,14	0,39	0,53	
MA11	4,76	0,15	0,25	0,12	0,11	0,06	0,02	0,05	ND	ND	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,15	ND	0,02	ND	ND	0,08	0,004	ND	ND	5,81	0,25	0,35	0,60	
MA12	1,23	0,12	0,16	0,08	0,10	0,03	0,03	ND	0,04	ND	ND	ND	0,05	0,01	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,09	ND	0,01	ND	ND	0,16	ND	ND	ND	2,14	0,09	0,51	0,60	
MA13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,05	ND	0,01	ND	ND	0,14	ND	ND	ND	0,25	ND	ND	ND	
MA14	4,83	0,27	0,30	0,15	0,10	0,03	0,03	ND	0,04	ND	ND	ND	0,06	0,01	ND	ND	ND	0,07	ND	ND	ND	0,03	0,42	ND	0,07	0,04	0,04	0,22	ND	ND	ND	6,70	0,25	0,68	0,92
MA15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08	0,01	ND	ND	ND	0,07	ND	0,15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,06	ND	ND	ND	0,37	ND	ND	ND	

MA = Muestreo Activo; ND = No Detectado (< límite de detección); NA = No Analizado; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15)

Anexo V. Tabla 7 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PBDE e isómeros de DP analizados en las partículas en suspensión PM₁ (alto volumen)

	BDE-																												DP					
Muestreo	209	206	207	208	203	196	197	204	201	171	180	191	183	184	156&169	138	140	153	154	126	85	99	119	100	77	66	47	28	17	30	TPBDE	syn	anti	TDP
MA1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA4	3,29	0,18	0,22	0,09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,14	ND	0,04	ND	ND	0,13	ND	ND	ND	4,16	0,48	0,32	0,80
MA5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08	ND	0,02	ND	ND	0,07	ND	ND	ND	0,18	0,08	0,67	0,74	
MA6	1,23	0,04	0,23	0,08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,06	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	0,11	0,05	0,03	ND	0,01	0,13	ND	ND	ND	1,98	0,53	0,24	0,77
MA7	3,95	0,35	0,26	0,13	0,07	0,05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,07	ND	0,01	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	4,97	ND	ND	ND	
MA8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	0,001	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,04	ND	ND	ND	
MA9	5,43	0,13	0,21	0,11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,38	ND	0,03	ND	ND	0,23	ND	ND	ND	6,52	0,21	2,07	2,28	
MA10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
MA11	1,13	0,10	0,23	0,07	0,07	0,04	0,17	ND	0,05	ND	ND	ND	0,05	0,004	ND	ND	ND	0,02	0,70	ND	0,003	0,15	ND	0,02	ND	0,01	0,09	ND	ND	0,002	2,93	ND	0,07	0,07
MA12	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
MA13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,07	ND	0,08	ND	0,02	ND	ND	0,19	ND	ND	ND	0,36	ND	ND	ND
MA14	4,66	0,22	0,31	0,19	0,07	0,03	0,03	0,02	0,03	ND	ND	ND	0,04	0,01	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	0,09	ND	0,01	ND	ND	0,15	0,05	ND	ND	5,95	0,30	0,81	1,11	
MA15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,08	ND	0,01	ND	ND	0,20	ND	ND	ND	0,29	ND	ND	ND	

MA = Muestreo Activo; ND = No Detectado (< límite de detección); NA = No Analizado; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15)

Anexo V. Tabla 8 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres mayoritarios de PBDE y otros retardantes de llama y las variables meteorológicas (PUF, alto volumen)

	BDE-47	BDE-99	BDE-100	BDE-28	BB-153	HBBz	PBEB	TDP	Mirex	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
BDE-47	1														
BDE-99	0,927**	1													
BDE-100	0,952**	0,969**	1												
BDE-28	0,910**	0,890**	0,892**	1											
BB-153	-0,119	-0,168	-0,190	-0,517	1										
HBBz	0,852*	0,822*	0,853*	0,734	-0,054	1									
PBEB	0,770**	0,770**	0,799**	0,485	-0,371	0,810	1								
TDP	-0,017	-0,074	-0,169	0,333	0,374	0,827*	0,217	1							
Mirex	0,871*	0,709	0,703	0,687	0,189	0,896	0,787*	0,890**	1						
f_{anti}	-0,106	-0,267	-0,237	-0,165	0,516	-0,396	-0,107	0,425	0,659	1					
T	0,707**	0,753**	0,686**	0,733**	-0,299	0,607	0,766**	0,231	0,746	-0,123	1				
VV	0,426	0,542*	0,543*	0,253	0,208	-0,484	0,123	-0,039	0,407	0,224	0,545*	1			
HR	-0,430	-0,576*	-0,513	-0,574	0,190	-0,028	-0,360	-0,129	-0,510	0,084	-0,832**	-0,638*	1		
P	-0,387	-0,537*	-0,401	-0,610*	-0,010	-0,076	-0,389	-0,149	-0,701	0,075	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	0,191	0,194	0,204	0,333	-0,399	-0,354	0,176	0,175	0,600	0,113	0,641	0,347	-0,835**	-0,525*	1

Anexo V. Tabla 9 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres mayoritarios de PBDE y otros retardantes de llama y las variables meteorológicas (PST, alto volumen)

	BDE-209	BDE-207	BDE-206	BDE-99	BDE-47	BB-153	HBBz	PBEB	TDP	Mirex	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
BDE-209	1															
BDE-207	0,743**	1														
BDE-206	0,890**	0,788**	1													
BDE-99	0,393	0,844**	0,457	1												
BDE-47	0,126	0,565*	0,193	0,871**	1											
BB-153	0,526	0,069	0,539	-0,282	-0,421	1										
HBBz	0,262	0,101	0,010	0,239	0,174	0,328	1									
PBEB	-0,287	-0,344	-0,463	-0,235	-0,071	-0,212	0,445	1								
TDP	0,125	-0,015	0,287	-0,078	-0,020	0,663	0,489	0,007	1							
Mirex	0,345	0,402	0,302	-0,016	-0,131	-0,205	-0,056	-0,840	0,091	1						
f_{anti}	-0,394	-0,605*	-0,594*	-0,551*	-0,381	0,254	0,622	0,065	-0,084	-0,021	1					
T	0,272	-0,293	0,192	-0,624*	-0,754**	0,716*	0,037	-0,131	0,252	0,375	0,402	1				
VV	-0,158	-0,500	-0,245	-0,707**	-0,772**	0,591	-0,114	-0,228	-0,150	0,224	0,509	0,545*	1			
HR	-0,236	0,215	-0,259	0,514	0,655**	-0,809**	0,150	0,531	-0,385	-0,261	-0,283	-0,832**	-0,638*	1		
P	-0,246	0,215	-0,142	0,531	0,682**	-0,279	0,147	0,226	-0,362	-0,836*	-0,122	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	0,008	-0,204	0,183	-0,399	-0,488	0,707*	-0,513	-0,406	0,489	0,002	0,091	0,641*	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo V. Tabla 10 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres mayoritarios de PBDE y otros retardantes de llama y las variables meteorológicas (PM_{10} , alto volumen)

	BDE-209	BDE-207	BDE-206	BDE-47	BDE-99	BB-153	TDP	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
BDE-209	1												
BDE-207	0,459	1											
BDE-206	0,842**	0,764**	1										
BDE-47	-0,471	0,275	-0,192	1									
BDE-99	-0,411	0,373	-0,091	0,829**	1								
BB-153	0,334	-0,021	0,277	-0,565	-0,411	1							
TDP	0,392	0,044	0,207	-0,312	-0,373	-0,199	1						
f_{anti}	0,378	-0,008	0,218	-0,461	-0,593	-0,409	0,902**	1					
T	0,586	-0,275	0,324	-0,805**	-0,725*	0,592	0,499	0,527	1				
VV	0,193	-0,445	-0,095	-0,803**	-0,858**	0,346	0,068	0,199	0,545*	1			
HR	-0,562	0,223	-0,286	0,850**	0,725*	-0,756*	-0,599	-0,401	-0,832**	-0,638*	1		
P	-0,577	0,196	-0,263	0,688*	0,524	-0,139	-0,568	-0,473	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	0,220	-0,341	0,041	-0,549	-0,422	0,610	0,482	0,231	0,641*	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo V. Tabla 11 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres mayoritarios de PBDE y otros retardantes de llama y las variables meteorológicas ($PM_{2,5}$, alto volumen)

	BDE-209	BDE-207	BDE-206	BDE-99	BDE-47	BB-153	HBBz	PBEB	TDP	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
BDE-209	1														
BDE-207	0,213	1													
BDE-206	0,798**	0,681*	1												
BDE-99	-0,007	0,805**	0,366	1											
BDE-47	-0,149	0,297	-0,024	0,682*	1										
BB-153	0,370	-0,223	0,174	0,159	0,351	1									
HBBz	-0,051	-0,425	-0,517	-0,234	0,041	-0,366	1								
PBEB	0,415	-0,122	-0,032	0,129	0,309	-0,031	0,847*	1							
TDP	0,219	-0,142	0,109	-0,259	-0,358	-0,321	0,948**	-0,087	1						
f_{anti}	0,326	-0,400	0,167	-0,483	-0,499	0,197	0,141	-0,055	0,377	1					
T	0,343	-0,451	0,015	-0,571	-0,676*	0,176	-0,238	-0,317	0,138	0,559	1				
VV	0,357	-0,451	0,083	-0,632*	-0,635*	0,413	-0,218	0,047	0,019	0,453	0,545*	1			
HR	-0,386	0,356	-0,105	0,565	0,574*	-0,266	0,530	0,453	-0,147	-0,447	-0,832**	-0,638*	1		
P	-0,510	0,179	-0,267	0,521	0,772**	0,129	0,010	-0,113	-0,277	-0,359	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	0,052	-0,503	-0,167	-0,531	-0,394	0,324	-0,557	-0,538	0,252	0,552	0,641*	0,347	-0,835	-0,525*	1

Anexo V. Tabla 12 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres mayoritarios de PBDE y otros retardantes de llama y las variables meteorológicas (PM_1 , alto volumen)

	BDE-209	BDE-207	BDE-206	BDE-99	BDE-47	BB-153	TDP	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
BDE-209	1												
BDE-207	0,269	1											
BDE-206	0,545	0,562	1										
BDE-99	0,432	-0,608	-0,347	1									
BDE-47	0,514	-0,292	-0,438	0,595	1								
BB-153	0,467	0,217	0,865	-0,450	-0,593	1							
TDP	0,852	-0,137	0,196	0,816*	0,904**	0,072	1						
f_{anti}	0,262	0,060	0,180	0,509	0,451	0,036	0,397	1					
T	0,074	-0,466	0,077	0,387	-0,363	0,423	-0,097	-0,026	1				
VV	0,100	-0,260	0,287	-0,257	-0,233	0,572	-0,270	-0,396	0,545*	1			
HR	0,201	0,631	-0,052	-0,287	0,493	-0,487	0,170	-0,066	-0,832**	-0,638*	1		
P	0,093	0,704	0,714	-0,830**	-0,253	0,603	-0,501	-0,539	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	-0,541	-0,458	0,107	-0,065	-0,726*	0,396	-0,567	-0,268	0,641*	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = Humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo V. Tabla 13. Concentraciones (pg/m³) de retardantes de llama bromados no PBDE

Muestreo	PBEB					HBBz					BB-153					BTBPE					DBDPE				
	PUF	PST	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	PUF	PST	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	PUF	PST	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	PUF	PST	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	PUF	PST	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁
MA1	0,05	ND	ND	ND	-	ND	ND	0,04	ND	-	0,01	0,04	ND	0,01	-	ND	ND	ND	ND	-	0,01	0,002	ND	ND	-
MA2	0,02	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	0,02	0,03	0,05	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	0,01	0,01	0,01	-
MA3	0,04	0,02	0,01	0,01	-	ND	ND	0,01	0,02	-	ND	0,05	0,07	0,03	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-
MA4	0,12	ND	0,01	0,14	N.D.	ND	ND	ND	ND	N.D.	N.D.	0,06	0,05	0,02	0,04	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MA5	0,05	ND	ND	ND	N.D.	0,02	ND	ND	ND	N.D.	0,01	ND	0,07	ND	0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MA6	0,04	ND	NA	NA	0,01	0,03	0,01	NA	NA	N.D.	ND	0,03	NA	NA	0,01	ND	ND	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	ND
MA7	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	0,25	0,51	0,08	0,18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MA8	ND	ND	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	ND
MA9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MA10	19,2	1,60	ND	3,95	NA	2,20	3,04	6,06	1,64	NA	0,001	ND	0,14	ND	NA	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	NA
MA11	19,1	3,98	5,58	ND	2,28	4,95	6,70	10,2	2,27	3,15	0,01	0,16	ND	0,01	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MA12	18,0	ND	ND	2,62	NA	3,78	4,04	ND	3,73	NA	0,02	0,02	0,02	0,01	NA	ND	1,19	0,35	0,24	NA	ND	ND	ND	ND	NA
MA13	1,34	4,91	ND	18,2	ND	2,28	6,77	ND	4,29	N.D.	0,15	0,01	ND	0,001	ND	2,56	ND	N.D.	ND	0,13	ND	ND	ND	ND	ND
MA14	NA	34,9	ND	29,7	15,5	NA	6,87	ND	5,45	4,42	NA	0,04	ND	0,05	0,03	NA	ND	N.D.	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND
MA15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Media	3,86	3,49	0,43	4,20	1,78	1,02	1,96	1,36	1,45	0,76	0,01	0,05	0,07	0,02	0,03	0,19	0,08	0,03	0,02	0,02	0,002	0,002	0,003	0,003	ND ⁵
SD	7,72	9,58	1,55	9,16	4,87	1,72	2,91	3,28	2,01	1,62	0,04	0,07	0,14	0,03	0,05	0,68	0,31	0,09	0,07	0,04	0,002	0,002	0,002	0,002	-
Mediana	0,04	3,E-04	3,E-04	0,01	3,E-04	3,E-04	3,E-04	3,E-04	0,02	3,E-04	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	4 E-03	4 E-03	4 E-03	4 E-03	4 E-03	0,002	0,002	0,002	0,002	-
Min	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ³	ND ³	ND ³	ND ³	ND ³	ND ⁴	ND ⁴	ND ⁴	ND ⁴	ND ⁴	N ⁵	ND ⁵	ND ⁵	ND ⁵	0,00
Max	19,2	34,9	5,58	29,7	15,5	4,95	6,87	10,2	5,45	4,42	0,15	0,25	0,51	0,08	0,18	2,56	1,19	0,35	0,24	0,13	0,01	0,01	0,01	0,01	ND ⁵
FC ¹	10/14	5/15	3/13	7/13	3/10	6/15	6/15	4/13	7/13	2/10	6/14	10/15	8/13	9/13	6/11	1/14	1/15	14/13	14/13	1/14	1/14	2/15	1/13	1/13	0/10

MA = Muestreo Activo; ¹ FC= frecuencia de cuantificación (número de muestras >LOQ / número total de muestras); ND = No detectado (< límite de detección); NA = No analizado; ² ND = < 3E-04 pg/m³; ³ ND = < 2E-04 pg/m³; ⁴ ND = < 0,004 pg/m³; ⁵ ND = < 0,002 pg/m³ Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15)

Anexo V. Tabla 14. Concentraciones (pg/m³) de decloranes en las distintas matrices analizadas (PUF, PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁)

Muestreo	TDP					f_{anti}^*					Mirex					Dec 602					Dec 603					Dec 604				
	PUF	PST	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	PUF	PST	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	PUF	PST	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	PUF	PST	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	PUF	PST	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	PUF	PST	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁
MA1	0,35	1,60	1,69	1,36	-	0,37	0,66	0,70	0,62	-	0,01	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-
MA2	0,02	0,91	0,98	0,20	-	-	0,61	0,65	0,21	-	0,02	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-
MA3	0,18	0,75	0,54	0,32	-	-	0,52	0,56	0,39	-	0,10	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-
MA4	1,79	4,75	2,89	3,82	0,80	0,71	0,73	0,83	0,84	0,40	ND	0,78	0,67	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,06	ND	ND
MA5	0,02	2,60	1,43	1,44	0,74	-	0,63	0,65	0,81	0,90	ND	ND	0,78	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MA6	0,51	0,72	NA	NA	0,77	0,91	0,67	NA	NA	0,31	ND	ND	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	ND
MA7	0,91	ND	ND	0,16	ND	0,72	-	-	-	-	ND	0,65	ND	ND	ND	0,01	ND	N.D.	N.D.	ND	ND	ND	N.D.	N.D.	ND	ND	ND	N.D.	N.D.	ND
MA8	0,13	0,01	NA	NA	1E-04	0,48	-	NA	NA	-	ND	ND	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	ND	ND	ND	NA	NA	ND
MA9	0,31	2,23	3,23	2,23	2,28	0,06	0,70	0,88	0,88	0,91	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MA10	0,29	1,05	0,39	0,53	NA	0,08	0,58	0,59	0,74	NA	0,93	0,97	ND	0,60	NA	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	NA
MA11	1,17	3,44	2,86	0,60	0,07	0,37	0,85	0,88	0,58	-	1,59	0,98	0,37	0,74	1,89	0,01	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	0,01	ND	ND	0,05	0,19	0,06	0,35	ND
MA12	0,88	0,71	0,80	0,60	NA	0,98	0,76	0,61	0,85	NA	1,57	0,74	0,52	0,27	NA	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	NA	0,05	0,05	0,20	0,18	NA
MA13	0,87	0,84	0,17	ND	NA	-	0,91	0,56	-	NA	1,19	0,86	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,14	ND	ND	ND	ND
MA14	NA	1,40	2,24	0,92	1,11	NA	0,69	0,83	0,73	0,73	NA	0,78	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND
MA15	0,92	0,62	0,86	ND	NA	0,94	0,83	0,77	-	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Media	0,59	1,55	1,51	1,11	0,83	0,56	0,70	0,71	0,67	0,65	0,77	0,82	0,59	0,53	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	-	0,11	-	-
SD	0,51	1,30	1,07	1,10	0,76	0,34	0,11	0,12	0,22	0,28	0,72	0,12	0,18	0,24	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	0,08	-	-
Mediana	0,43	0,98	1,21	0,60	0,77	0,59	0,69	0,68	0,74	0,73	0,93	0,78	0,60	0,60	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	0,06	-	-
Min	0,02	0,01	0,17	0,16	1E-04	0,06	0,52	0,56	0,21	0,31	0,01	0,65	0,37	0,27	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,06	0,18	0,00
Max	1,79	4,75	3,23	3,82	2,28	0,98	0,91	0,88	0,88	0,91	1,59	0,98	0,78	0,74	ND	0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,14	0,19	0,20	0,35	ND
FC ¹	14/14	14/15	12/14	11/14	7/14	10/14	13/15	12/13	10/13	5/8	7/14	7/15	4/13	3/13	1/10	4/14	0/14	0/13	0/13	0/10	0/14	1/15	1/13	0/13	0/10	3/14	2/14	3/14	2/14	0/10

MA = Muestreo Activo; ¹ FC= frecuencia de cuantificación (número de muestra >LOQ / número total de muestras); ND = No detectado (< límite de detección); NA = No analizado; * Adimensional; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15). (El CP solo se detectó en PST_{MA15} = 0,03 pg/m³, y por ello no se ha incluido en la tabla).

Anexo V. Tabla 15 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PBDE e isómeros de DP analizados en las muestras de captadores pasivos

	BDE-																												DP					
Muestreo	209	206	207	208	203	196	197	204	201	171	180	191	183	184	156&169	138	140	153	154	126	85	99	119	100	77	66	47	28	17	30	TPBDE	syn	anti	TDP
MP1 ¹	9,49	0,91	0,93	0,30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,57	1,53
MP2 ²	7,17	0,65	1,31	0,50	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	0,01	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	0,32	0,53
MP3 ₁	ND	0,46	0,53	0,33	ND	0,23	0,35	0,17	ND	0,14	ND	ND	ND	0,32	ND	ND	ND	ND	ND	0,12	ND	ND	ND	0,82	ND	0,12	ND	ND	1,13	0,13	ND	ND	ND	0,40
MP4 ²	5,53	0,40	0,52	0,33	ND	0,18	0,06	0,04	ND	0,05	ND	ND	ND	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	0,04	ND	ND	ND	0,39	ND	0,10	ND	0,03	1,05	0,09	0,04	0,02	0,02	1,08
MP5 ¹	1,61	0,25	0,34	0,15	ND	0,21	0,06	0,10	ND	0,10	ND	N.D	ND	0,07	ND	ND	ND	ND	ND	0,05	ND	ND	ND	0,51	ND	0,28	ND	0,10	1,84	0,32	0,07	ND	0,47	0,22
MP6 ²	4,01	0,39	0,42	0,23	ND	0,14	0,05	0,08	ND	0,08	ND	N.D	ND	0,05	ND	0,01	0,05	ND	ND	0,04	ND	ND	ND	0,65	ND	0,20	ND	0,08	1,95	0,23	0,07	0,03	0,05	ND
MP7 ¹	2,22	0,07	0,08	0,03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,07	ND	0,02	ND	0,01	0,05	ND	N.D	ND	0,004	ND
MP8 ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

MP = Muestreo Pasivo; ¹ 1 mes de duración; ² 2 meses de duración; ND = No detectado (< límite de detección); NA = No Analizado; Invierno (MP1 y MP2), primavera (MP3 y MP4), verano (MP5 y MP6), y otoño (MP7 y MP8)

Anexo V. Tabla 16 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres mayoritarios de PBDE y otros retardantes de llama (captadores pasivos)

	BDE-209	BDE-207	BDE-206	BDE-99	BDE-47	PBEB	TDP	f_{anti}	T	VV	HR	P	RS
BDE-209	1												
BDE-207	0,819*	1											
BDE-206	0,953**	0,841*	1										
BDE-99	-0,346	-0,308	0,061	1									
BDE-47	-0,380	-0,337	-0,061	0,806	1								
PBEB	-0,916	-0,662	-0,789	0,287	0,863	1							
TDP	0,809	0,590	0,813*	-0,160	-0,058	-0,392	1						
f_{anti}	0,670	0,476	0,535	0,242	-0,098	-0,822	0,570	1					
T	-0,710	-0,585	-0,538	0,607	0,935**	0,957*	-0,490	-0,451	1				
VV	0,906*	0,913**	0,968**	-0,076	-0,043	-0,608	0,805*	0,513	-0,233	1			
HR	0,574	0,475	0,386	-0,690	-0,981**	-0,938*	0,352	0,298	-0,981**	0,126	1		
P	-0,495	-0,702	-0,466	-0,091	0,085	0,958*	-0,246	-0,746	-0,051	-0,704	0,113	1	
RS	-0,532	-0,459	-0,379	0,798	0,979**	0,802	-0,330	-0,061	0,921**	-0,069	-0,957**	-0,303	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); **($p < 0,01$)

7.6.- Anexo VI: Policlorodibenzo-p- dioxinas y policlorodibenzo furanos

Anexo VI. Tabla 1 Concentración (pg/m³) total (PUF+PST) de los congéneres de PCDD/F (alto volumen)

Muestreo	PCDD							PCDF									
	2378-TCDD	12378-PeCDD	123478-HxCDD	123678-HxCDD	123789-HxCDD	1234678-HpCDD	OCDD	2378-TCDF	12378-PeCDF	23478-PeCDF	123478-HxCDF	123678-HxCDF	234678-HxCDF	123789-HxCDF	1234678-HpCDF	1234789-HpCDF	OCDF
MA1	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,049	0,097	0,012	0,010	0,021	0,016	0,018	0,024	0,007	0,062	0,013	0,029
MA2	0,007	0,007	0,010	0,012	0,012	0,042	0,081	0,017	0,016	0,022	0,018	0,016	0,032	0,007	0,058	0,017	0,041
MA3	0,005	0,005	0,006	0,007	0,006	0,033	0,062	0,008	0,007	0,012	0,011	0,015	0,027	0,008	0,046	0,011	0,024
MA4	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,006	0,013	0,007	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,001	0,010	0,002	0,004
MA5	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,006	0,018	0,007	0,002	0,002	0,002	0,003	0,004	0,002	0,008	0,002	0,009
MA6	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,013	0,006	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,004	0,003	0,012
MA7	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,006	0,018	0,013	0,004	0,003	0,001	0,002	0,003	0,003	0,005	0,004	0,007
MA8	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,002	0,003	0,004	0,005	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003	0,004	0,004	0,003
MA9	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,006	0,018	0,006	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	0,006	0,001	0,005
MA10	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,022	0,001	0,001	0,001	0,0003	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002
MA11	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,005	0,046	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,007	0,002	0,002
MA12	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,010	0,024	0,003	0,004	0,005	0,005	0,007	0,009	0,002	0,025	0,005	0,016
MA13	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,011	0,020	0,003	0,002	0,004	0,002	0,002	0,002	0,001	0,008	0,002	0,005
MA14	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA15	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,015	0,024	0,003	0,003	0,009	0,007	0,007	0,012	0,003	0,029	0,004	0,008

MA = Muestreo Activo; NA = No Analizado; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15); Rojo (ND ≈ LOD)

Anexo VI. Tabla 2 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCDD/F y las variables meteorológicas (concentración total, alto volumen)

	2378- TCDD	12378- PeCDD	123478- HxCDD	123678- HxCDD	123789- HxCDD	1234678- HpCDD	OCDD	2378- TCDF	12378- PeCDF	23478- PeCDF	123478- HxCDF	123678- HxCDF	234678- HxCDF	123789- HxCDF	1234678- HpCDF	1234789- HpCDF	OCDF	T	VV	HR	P	RS
2378-TCDD	1																					
12378-PeCDD	0,959**	1																				
123478-HxCDD	0,951**	0,967**	1																			
123678-HxCDD	0,916**	0,922**	0,982**	1																		
123789-HxCDD	0,918**	0,942**	0,986**	0,988**	1																	
1234678-HpCDD	0,714**	0,721**	0,738**	0,736**	0,724**	1																
OCDD	0,632*	0,687**	0,671**	0,646*	0,652*	0,941**	1															
2378-TCDF	0,592*	0,708**	0,722**	0,705**	0,728**	0,651*	0,584*	1														
12378-PeCDF	0,872**	0,885**	0,919**	0,918**	0,920**	0,850**	0,762**	0,819**	1													
23478-PeCDF	0,739**	0,739**	0,776**	0,785**	0,783**	0,977**	0,895**	0,697**	0,911**	1												
123478-HxCDF	0,766**	0,771**	0,803**	0,816**	0,808**	0,965**	0,882**	0,681**	0,920**	0,988**	1											
123678-HxCDF	0,754**	0,743**	0,755**	0,760**	0,738**	0,971**	0,896**	0,609*	0,855**	0,955**	0,968**	1										
234678-HxCDF	0,786**	0,798**	0,837**	0,856**	0,837**	0,943**	0,859**	0,657*	0,886**	0,945**	0,968**	0,971**	1									
123789-HxCDF	0,832**	0,856**	0,840**	0,808**	0,804**	0,894**	0,805**	0,692	0,844**	0,871**	0,889**	0,929**	0,938**	1								
1234678-HpCDF	0,702**	0,695**	0,726	0,743	0,724	0,972	0,900	0,602*	0,852	0,972	0,981	0,990	0,967	0,888	1							
1234789-HpCDF	0,856**	0,870**	0,904**	0,897**	0,891**	0,930**	0,866**	0,752**	0,956**	0,947**	0,958**	0,943**	0,959**	0,925**	0,935**	1						
OCDF	0,752**	0,799**	0,846**	0,860**	0,850**	0,897**	0,832**	0,749**	0,921**	0,917**	0,942**	0,907**	0,939**	0,864**	0,914**	0,963**	1					
T	-0,401	-0,404	-0,471	-0,543*	-0,496	-0,769**	-0,628*	-0,473	-0,583*	-0,747**	-0,749**	-0,747**	-0,741**	-0,647*	-0,774**	-0,689**	-0,762**	1				
VV	-0,292	-0,325	-0,345	-0,364	-0,285	-0,619*	-0,662**	-0,347	-0,466	-0,536*	-0,582*	-0,646*	-0,582*	-0,488	-0,638*	-0,573*	-0,649*	0,545*	1			
HR	0,387	0,300	0,397	0,477	0,406	0,719**	0,566*	0,225	0,542*	0,717**	0,741**	0,767**	0,731**	0,582*	0,799**	0,652*	0,713**	-0,832**	-0,640*	1		
P	0,535*	0,438	0,516	0,542*	0,519	0,748**	0,598*	0,524	0,678**	0,773**	0,729**	0,765**	0,697**	0,661*	0,773**	0,745	0,688**	-0,725**	-0,386	0,697**	1	
RS	-0,339	-0,254	-0,327	-0,387	-0,350	-0,669**	-0,535*	-0,074	-0,460	-0,688**	-0,684**	-0,679**	-0,668**	-0,524	-0,728**	-0,538*	-0,547*	0,641*	0,347	-0,832**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo VI. Tabla 3 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PCDD/F en la fase gas (PUF, alto volumen)

	PCDD							PCDF									
Muestreo	2378 TCDD	12378 PeCDD	123478 HxCDD	123678 HxCDD	123789 HxCDD	1234678 HpCDD	OCDD	2378 TCDF	12378 PeCDF	23478 PeCDF	123478 HxCDF	123678 HxCDF	234678 HxCDF	123789 HxCDF	1234678 HpCDF	1234789 HpCDF	OCDF
MA1	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.004	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.005
MA2	0.005	0.006	0.007	0.008	0.008	0.009	0.014	0.010	0.011	0.011	0.005	0.005	0.006	0.003	0.004	0.008	0.016
MA3	0.004	0.004	0.003	0.004	0.004	0.007	0.008	0.007	0.001	0.006	0.003	0.003	0.006	0.004	0.001	0.005	0.009
MA4	3E-04	4E-04	3E-04	0.002	4E-04	0.001	0.001	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001	4E-04	0.001	0.001	0.001	0.001
MA5	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.009	0.005	5E-04	0.001	0.001	5E-04	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003
MA6	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	2E-04	0.006	0.005	0.001	0.001	0.001	4E-04	0.001	0.001	0.001	0.001	0.008
MA7	3E-04	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.018	0.012	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.004
MA8	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	4E-04	0.002	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
MA9	3E-04	0.001	2E-04	4E-04	3E-04	0.001	0.004	0.005	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	4E-04	0.001	0.001	0.001
MA10	5E-04	0.001	0.001	0.001	5E-04	0.001	0.014	2E-04	4E-04	4E-04	5E-05	2E-04	4E-04	4E-04	0.001	4E-04	0.001
MA11	0.001	0.001	0.001	4E-04	0.001	0.002	0.033	0.002	0.001	5E-04	4E-04	0.001	0.001	0.001	0.001	5E-04	0.001
MA12	5E-04	2E-04	3E-04	2E-04	3E-04	3E-04	0.001	0.001	0.001	0.001	4E-04	4E-04	4E-04	4E-04	4E-04	4E-04	0.001
MA13	4E-04	3E-04	3E-04	2E-04	3E-04	5E-04	0.001	0.003	5E-04	0.001	2E-04	2E-04	2E-04	2E-04	2E-04	2E-04	3E-04
MA14	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA15	4E-04	2E-04	1E-04	7E-05	2E-04	2E-04	3E-04	0.001	2E-04	1E-04	3E-04	2E-04	1E-04	2E-04	1E-04	1E-04	2E-04

Anexo VI. Tabla 4 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PCDD/F en las partículas totales en suspensión (PST, alto volumen)

	PCDD							PCDF									
Muestreo	2378 TCDD	12378 PeCDD	123478 HxCDD	123678 HxCDD	123789 HxCDD	1234678 HpCDD	OCDD	2378 TCDF	12378 PeCDF	23478 PeCDF	123478 HxCDF	123678 HxCDF	234678 HxCDF	123789 HxCDF	1234678 HpCDF	1234789 HpCDF	OCDF
MA1	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,047	0,093	0,010	0,008	0,019	0,015	0,016	0,023	0,005	0,061	0,011	0,024
MA2	0,001	0,001	0,003	0,004	0,004	0,033	0,067	0,007	0,006	0,010	0,014	0,011	0,026	0,004	0,054	0,008	0,025
MA3	0,001	0,001	0,003	0,003	0,002	0,026	0,054	0,001	0,007	0,005	0,008	0,012	0,021	0,004	0,045	0,006	0,015
MA4	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	0,012	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,001	0,008	0,001	0,004
MA5	5E-04	0,001	2E-04	0,001	0,001	0,005	0,009	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,004	0,001	0,007	0,001	0,006
MA6	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,006	0,001	0,001	3E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,004
MA7	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	1E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,005	0,002	0,003
MA8	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,002	0,001
MA9	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,014	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,005	0,001	0,004
MA10	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004	0,008	4E-04	1E-04	0,001	0,0003	5E-04	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001
MA11	3E-04	0,001	2E-04	5E-04	0,001	0,003	0,013	2E-04	2E-04	5E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	0,001	0,001
MA12	3E-04	4E-04	0,001	0,001	3E-04	0,010	0,023	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,009	0,002	0,024	0,005	0,015
MA13	4E-04	3E-04	5E-04	0,001	4E-04	0,010	0,020	2E-04	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001	0,008	0,001	0,005
MA14	3E-04	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,010	0,016	0,017	0,008	0,019	0,009	0,007	0,008	0,001	0,014	0,002	0,005
MA15	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,014	0,024	0,003	0,003	0,009	0,006	0,007	0,012	0,002	0,029	0,004	0,008

MA = Muestreo Activo; ND = No detectado (< límite de detección); NA = No analizado; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15); Rojo (ND ≈ LOD)

Anexo VI. Tabla 5 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PCDD/F en las partículas en suspensión PM₁₀ (alto volumen)

	PCDD							PCDF									
Muestreo	2378 TCDD	12378 PeCDD	123478 HxCDD	123678 HxCDD	123789 HxCDD	1234678 HpCDD	OCDD	2378 TCDF	12378 PeCDF	23478 PeCDF	123478 HxCDF	123678 HxCDF	234678 HxCDF	123789 HxCDF	1234678 HpCDF	1234789 HpCDF	OCDF
MA1	0,002	0,001	0,002	0,003	0,003	0,030	0,070	0,002	0,006	0,011	0,013	0,010	0,017	0,006	0,044	0,011	0,014
MA2	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,022	0,027	0,005	0,003	0,003	0,008	0,007	0,015	0,005	0,036	0,006	0,005
MA3	0,001	0,003	0,002	0,003	0,003	0,020	0,007	0,002	0,003	0,005	0,005	0,008	0,011	0,003	0,023	0,005	0,007
MA4	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	0,012	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003
MA5	3E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,007	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,004	0,001	0,003
MA6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA7	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001	1,E-04	0,001	5E-04	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002
MA8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA9	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,009	0,001	0,001	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,002	0,006	0,002	0,003
MA10	5E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,011	5E-04	1E-04	0,001	2E-04	4E-04	2,E-04	0,001	0,002	0,001	0,002
MA11	3E-04	5E-04	0,001	5E-04	0,001	0,005	0,013	5E-04	3E-04	3E-04	0,001	5E-04	4E-04	5E-04	0,006	0,001	0,002
MA12	4E-04	0,001	0,001	5E-04	5E-04	0,009	0,018	0,001	0,002	0,002	0,004	0,004	0,007	0,002	0,021	0,004	0,014
MA13	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA14	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,009	0,014	0,001	0,008	0,017	0,007	0,005	0,006	0,002	0,013	0,002	0,006
MA15	4E-04	0,001	0,001	0,002	2E-04	0,016	0,026	5E-04	0,004	0,008	0,010	0,010	0,012	0,004	0,030	0,005	0,016

Anexo VI. Tabla 6 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PCDD/F en las partículas en suspensión PM_{2,5} (alto volumen)

	PCDD							PCDF									
Muestreo	2378 TCDD	12378 PeCDD	123478 HxCDD	123678 HxCDD	123789 HxCDD	1234678 HpCDD	OCDD	2378 TCDF	12378 PeCDF	23478 PeCDF	123478 HxCDF	123678 HxCDF	234678 HxCDF	123789 HxCDF	1234678 HpCDF	1234789 HpCDF	OCDF
MA1	0,001	0,003	0,004	0,004	0,003	0,037	0,062	0,008	0,008	0,016	0,011	0,011	0,017	0,006	0,050	0,004	0,020
MA2	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,026	0,036	0,005	0,004	0,007	0,008	0,010	0,020	0,005	0,039	0,007	0,022
MA3	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,021	0,012	0,002	0,004	0,008	0,007	0,010	0,014	0,003	0,040	0,003	0,013
MA4	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,010	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,003	0,001	0,008	0,001	0,003
MA5	5E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,009	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,003	0,001	0,007	0,001	0,005
MA6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA7	5E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,003	0,001	0,0002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,004	0,001	0,002
MA8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA9	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,004	0,001	0,004
MA10	4E-04	4E-04	4E-04	4E-04	4E-04	0,003	0,009	4E-04	3E-04	3E-04	2E-04	4E-04	4E-04	4E-04	0,001	2E-04	0,001
MA11	3E-04	0,001	4E-04	3E-04	4E-04	0,004	0,013	3E-04	1E-04	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,001	0,002
MA12	3E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,007	0,012	0,004	0,002	0,004	0,004	0,005	0,001	0,021	0,023	0,010	0,014
MA13	4E-04	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,009	0,014	4E-04	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,007	0,001	0,004
MA14	4E-04	0,001	0,001	0,001	5E-04	0,010	0,016	0,017	0,008	0,020	0,009	0,006	0,008	0,002	0,014	0,002	0,004
MA15	3E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,012	0,019	0,002	0,002	0,005	0,008	0,007	0,010	0,001	0,026	0,005	0,012

MA = Muestreo Activo; ND = No detectado (< límite de detección); NA = No analizado; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15); Rojo (ND ≈ LOD)

Anexo VI. Tabla 7 Concentración (pg/m³) de los congéneres de PCDD/F en las partículas en suspensión PM₁ (alto volumen)

Muestreo	PCDD							PCDF									
	2378 TCDD	12378 PeCDD	123478 HxCDD	123678 HxCDD	123789 HxCDD	1234678 HpCDD	OCDD	2378 TCDF	12378 PeCDF	23478 PeCDF	123478 HxCDF	123678 HxCDF	234678 HxCDF	123789 HxCDF	1234678 HpCDF	1234789 HpCDF	OCDF
MA1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA4	5E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	0,010	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,001	0,008	0,002	0,004
MA5	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,007	0,002	0,002	0,003	0,002	0,001	0,003	0,001	0,007	0,001	0,004
MA6	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	ND
MA7	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,005	0,002	0,003
MA8	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,001	0,001
MA9	4E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,008	0,001	2E-06	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,004
MA10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA11	4E-04	0,001	0,001	3E-04	0,001	0,005	0,010	0,001	2E-04	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,005	4E-04	0,002
MA12	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA13	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MA14	3E-04	0,001	0,001	0,001	0,0002	0,009	0,013	0,017	0,008	0,019	0,010	0,007	0,008	0,002	0,014	0,002	0,004
MA15	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

MA = Muestreo Activo; ND = No detectado (< límite de detección); NA = No analizado; Invierno (MA1, 2 y 3), primavera (MA4, 5 y 6), verano (MA7, 8, 9, 10 y 11), y otoño (MA12, 13, 14 y 15)

Anexo VI. Tabla 8 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCDD/F y las variables meteorológicas (PUF, alto volumen)

	2378-TCDD	12378-PeCDD	123478-HxCDD	123678-HxCDD	123789-HxCDD	1234678-HpCDD	OCDD	2378-TCDF	12378-PeCDF	23478-PeCDF	123478-HxCDF	123678-HxCDF	234678-HxCDF	123789-HxCDF	1234678-HpCDF	1234789-HpCDF	OCDF	T	VV	HR	P	RS
2378-TCDD	1																					
12378-PeCDD	0,925**	1																				
123478-HxCDD	0,896**	0,944**	1																			
123678-HxCDD	0,799**	0,780**	0,817**	1																		
123789-HxCDD	0,921**	0,948**	0,987**	0,834**	1																	
1234678-HpCDD	0,771**	0,856**	0,873**	0,762**	0,902**	1																
OCDD	0,083	0,222	0,262	-0,017	0,221	0,356	1															
2378-TCDF	0,348	0,522	0,504	0,431	0,553*	0,649*	0,232	1														
12378-PeCDF	0,661*	0,800**	0,860**	0,737**	0,852**	0,726**	0,207	0,613*	1													
23478-PeCDF	0,801**	0,885**	0,911**	0,816**	0,944**	0,929**	0,102	0,641*	0,851**	1												
123478-HxCDF	0,783**	0,884**	0,859**	0,773**	0,895**	0,875**	0,063	0,685**	0,819**	0,954**	1											
123678-HxCDF	0,830**	0,906**	0,904**	0,807**	0,936**	0,946**	0,245	0,614*	0,845**	0,951**	0,928**	1										
234678-HxCDF	0,872**	0,914**	0,861**	0,753**	0,910**	0,942**	0,217	0,586*	0,659*	0,916**	0,900**	0,914**	1									
123789-HxCDF	0,831**	0,802**	0,756**	0,598*	0,799**	0,807**	0,211	0,621*	0,513	0,719**	0,724**	0,782**	0,849**	1								
1234678-HpCDF	0,685**	0,828**	0,902**	0,720**	0,870**	0,784**	0,351	0,579*	0,904**	0,835**	0,854**	0,849**	0,712**	0,576*	1							
1234789-HpCDF	0,881**	0,916**	0,940**	0,813**	0,964**	0,917**	0,099	0,643*	0,816**	0,959**	0,940**	0,945**	0,916**	0,851**	0,835**	1						
OCDF	0,776**	0,823**	0,892**	0,741**	0,908**	0,846**	0,183	0,633*	0,755**	0,897**	0,871**	0,822**	0,864**	0,741**	0,824**	0,904**	1					
T	-0,437	-0,238	-0,397	-0,444	-0,449	-0,392	0,360	-0,127	-0,155	-0,481	-0,364	-0,310	-0,424	-0,363	-0,175	-0,488	-0,539*	1				
VV	-0,240	-0,175	-0,282	-0,077	-0,327	-0,417	0,023	-0,051	-0,133	-0,405	-0,314	-0,366	-0,383	-0,351	-0,188	-0,387	-0,418	0,545*	1			
HR	0,375	0,159	0,280	0,396	0,331	0,264	-0,501	-0,167	0,097	0,384	0,228	0,238	0,312	0,198	0,010	0,355	0,354	-0,832**	-0,638*	1		
P	0,444	0,260	0,438	0,464	0,440	0,337	-0,287	0,099	0,287	0,387	0,220	0,307	0,265	0,423	0,181	0,484	0,376	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	-0,330	-0,144	-0,209	-0,398	-0,254	-0,228	0,419	0,261	-0,099	-0,327	-0,191	-0,235	-0,267	-0,033	0,047	-0,265	-0,178	0,641	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo VI. Tabla 9 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCDD/F y las variables meteorológicas (PST, alto volumen)

	2378- TCDD	12378- PeCDD	123478- HxCDD	123678- HxCDD	123789- HxCDD	1234678- HpCDD	OCDD	2378- TCDF	12378- PeCDF	23478- PeCDF	123478- HxCDF	123678- HxCDF	234678- HxCDF	123789- HxCDF	1234678- HpCDF	1234789- HpCDF	OCDF	T	VV	HR	P	RS
2378-TCDD	1																					
12378-PeCDD	0,723**	1																				
123478-HxCDD	0,757**	0,497	1																			
123678-HxCDD	0,749**	0,401	0,905**	1																		
123789-HxCDD	0,704**	0,613*	0,837**	0,858**	1																	
1234678-HpCDD	0,634*	0,283	0,776**	0,827**	0,729**	1																
OCDD	0,597**	0,267	0,758**	0,800**	0,717**	0,992**	1															
2378-TCDF	0,216	-0,123	0,326	0,306	0,362	0,479	0,431	1														
12378-PeCDF	0,510	0,000	0,709**	0,691**	0,555*	0,802**	0,769**	0,788**	1													
23478-PeCDF	0,427	-0,018	0,482	0,498	0,443	0,723**	0,675**	0,919**	0,885**	1												
123478-HxCDF	0,555*	0,111	0,733**	0,794**	0,716**	0,929**	0,908**	0,717**	0,908**	0,865**	1											
123678-HxCDF	0,601*	0,164	0,772**	0,794**	0,641*	0,950**	0,935**	0,577*	0,906**	0,792**	0,952**	1										
234678-HxCDF	0,580*	0,173	0,809**	0,890**	0,747**	0,934**	0,925**	0,472**	0,829**	0,675**	0,940**	0,956**	1									
123789-HxCDF	0,769**	0,406	0,864**	0,880**	0,767**	0,916**	0,913**	0,315	0,727**	0,564*	0,836**	0,886**	0,908**	1								
1234678-HpCDF	0,619*	0,218	0,793**	0,858**	0,714**	0,966**	0,961**	0,439	0,805**	0,682**	0,936**	0,970**	0,985**	0,930**	1							
1234789-HpCDF	0,686**	0,317	0,816**	0,827**	0,714**	0,953**	0,942**	0,430	0,760**	0,673**	0,906**	0,935**	0,928**	0,948**	0,967**	1						
OCDF	0,502	0,122	0,737**	0,818**	0,675**	0,921**	0,925**	0,408	0,731**	0,606*	0,904**	0,900**	0,942**	0,878**	0,953**	0,944**	1					
T	-0,314	0,104	-0,455	-0,643**	-0,389	-0,775**	-0,753**	-0,435	-0,715**	-0,614*	-0,769**	-0,794**	-0,774**	-0,647**	-0,773**	-0,693**	-0,785**	1				
VV	-0,032	0,210	-0,436	-0,302	-0,249	-0,613*	-0,659**	-0,405	-0,630*	-0,462	-0,618*	-0,669**	-0,591*	-0,495	-0,613*	-0,602*	-0,682**	0,545*	1			
HR	0,299	-0,307	0,455	0,541*	0,230	0,688**	0,671**	0,605*	0,822**	0,755**	0,790**	0,809**	0,735**	0,591*	0,735**	0,680**	0,735**	-0,832**	-0,638*	1		
P	0,616*	0,171	0,618*	0,711**	0,512	0,771**	0,706**	0,454	0,687**	0,661**	0,777**	0,781**	0,748**	0,727**	0,778**	0,826**	0,765**	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	-0,375	0,232	-0,411	-0,547*	-0,226	-0,661**	-0,651**	-0,468	-0,697**	-0,703**	-0,713**	-0,730**	-0,694**	-0,600*	-0,707**	-0,631*	-0,633*	0,641*	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo VI. Tabla 10 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCDD/F y las variables meteorológicas (PM_{10} , alto volumen)

	2378-TCDD	12378-PeCDD	123478-HxCDD	123678-HxCDD	123789-HxCDD	1234678-HpCDD	OCDD	2378-TCDF	12378-PeCDF	23478-PeCDF	123478-HxCDF	123678-HxCDF	234678-HxCDF	123789-HxCDF	1234678-HpCDF	1234789-HpCDF	OCDF	T	VV	HR	P	RS
2378-TCDD	1																					
12378-PeCDD	0,563	1																				
123478-HxCDD	0,821**	0,806**	1																			
123678-HxCDD	0,749**	0,751**	0,816**	1																		
123789-HxCDD	0,819**	0,685*	0,867**	0,808**	1																	
1234678-HpCDD	0,802**	0,535	0,777**	0,842**	0,700*	1																
OCDD	0,645*	0,007	0,459	0,527	0,433	0,795**	1															
2378-TCDF	0,725**	0,766**	0,883**	0,633*	0,721**	0,534	0,258	1														
12378-PeCDF	0,572	0,189	0,279	0,452	0,271	0,608*	0,546	0,238	1													
23478-PeCDF	0,465	0,065	0,133	0,364	0,178	0,511	0,473	0,051	0,966**	1												
123478-HxCDF	0,662*	0,294	0,543	0,686*	0,407	0,897**	0,827**	0,349	0,810**	0,735**	1											
123678-HxCDF	0,582*	0,487	0,572	0,781**	0,436	0,903**	0,665*	0,376	0,726**	0,643*	0,939**	1										
234678-HxCDF	0,741**	0,571	0,755**	0,819**	0,582*	0,967**	0,749**	0,574	0,660*	0,539	0,933**	0,952**	1									
123789-HxCDF	0,778**	0,516	0,731**	0,844**	0,587*	0,913**	0,807**	0,571	0,601*	0,475	0,896**	0,875**	0,945**	1								
1234678-HpCDF	0,688*	0,462	0,721**	0,744**	0,530	0,952**	0,812**	0,515	0,613*	0,493	0,937**	0,921**	0,982**	0,932**	1							
1234789-HpCDF	0,730**	0,376	0,667*	0,753**	0,603*	0,948**	0,901**	0,450	0,563	0,450	0,886**	0,853**	0,926**	0,934**	0,946**	1						
OCDF	0,198	0,055	0,142	0,318	-0,059	0,641*	0,643*	-0,021	0,550	0,488	0,788**	0,800**	0,726**	0,651*	0,765**	0,722**	1					
T	-0,731*	-0,608*	-0,687*	-0,780**	-0,595*	-0,864**	-0,610*	-0,651*	-0,688*	-0,552	-0,800**	-0,863**	-0,895**	-0,815**	-0,824**	-0,796**	-0,593*	1				
VV	-0,644*	-0,347	-0,485	-0,257	-0,539	-0,542	-0,428	-0,428	-0,378	-0,262	-0,359	-0,318	-0,467	-0,388	-0,464	-0,546	-0,276	0,545*	1			
HR	0,592*	0,456	0,465	0,508	0,300	0,751**	0,550	0,384	0,802**	0,698*	0,810**	0,823**	0,823**	0,710**	0,782**	0,709**	0,759**	-0,832**	-0,638*	1		
P	0,654*	0,413	0,583*	0,639*	0,444	0,818**	0,680*	0,489	0,547	0,489	0,763**	0,766**	0,833**	0,769**	0,799**	0,788**	0,644*	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	-0,422	-0,398	-0,433	-0,563	-0,225	-0,730**	-0,560	-0,229	-0,721**	-0,637*	-0,863**	-0,879**	-0,827**	-0,760**	-0,832**	-0,716**	-0,807**	0,641*	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo VI. Tabla 11 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCDD/F y las variables meteorológicas (PM_{2,5}, alto volumen)

	2378- TCDD	12378- PeCDD	123478- HxCDD	123678- HxCDD	123789- HxCDD	1234678- HpCDD	OCDD	2378- TCDF	12378- PeCDF	23478- PeCDF	123478- HxCDF	123678- HxCDF	234678- HxCDF	123789- HxCDF	1234678- HpCDF	1234789- HpCDF	OCDF	T	VV	HR	P	RS
2378-TCDD	1																					
12378-PeCDD	-0,015	1																				
123478-HxCDD	-0,030	0,878**	1																			
123678-HxCDD	-0,044	0,881**	0,970**	1																		
123789-HxCDD	-0,013	0,814**	0,852**	0,900**	1																	
1234678-HpCDD	-0,058	0,837**	0,898**	0,891**	0,833**	1																
OCDD	-0,055	0,751**	0,831**	0,737**	0,628*	0,905**	1															
2378-TCDF	0,058	0,363	0,369	0,318	0,053	0,404	0,419	1														
12378-PeCDF	-0,025	0,675*	0,727**	0,705**	0,455	0,757**	0,708**	0,880**	1													
23478-PeCDF	-0,038	0,574*	0,621*	0,601*	0,322	0,660*	0,618*	0,930**	0,983**	1												
123478-HxCDF	0,011	0,752**	0,741**	0,731**	0,587*	0,833**	0,753**	0,716**	0,899**	0,870**	1											
123678-HxCDF	0,082	0,815**	0,800**	0,835**	0,800**	0,909**	0,747**	0,498	0,785**	0,710**	0,928**	1										
234678-HxCDF	-0,182	0,808**	0,780**	0,796**	0,823**	0,914**	0,774**	0,434	0,727**	0,644*	0,873**	0,936**	1									
123789-HxCDF	0,965**	0,225	0,215	0,189	0,199	0,182	0,170	0,180	0,172	0,134	0,208	0,288	0,038	1								
1234678-HpCDF	0,143	0,861**	0,853**	0,881**	0,861**	0,939**	0,796**	0,367	0,711**	0,615*	0,869**	0,972**	0,909**	0,357	1							
1234789-HpCDF	0,760**	0,400	0,349	0,322	0,427	0,443	0,385	0,248	0,315	0,263	0,524	0,606*	0,438	0,843**	0,633*	1						
OCDF	0,293	0,778**	0,773**	0,757**	0,834**	0,867**	0,768**	0,282	0,579*	0,469	0,775**	0,891**	0,854**	0,492	0,939**	0,786**	1					
T	-0,036	-0,593*	-0,779**	-0,786**	-0,753**	-0,794**	-0,696**	-0,374	-0,667*	-0,600*	-0,755**	-0,814**	-0,792**	-0,209	-0,814**	-0,466	-0,771**	1				
VV	-0,453	-0,622*	-0,586*	-0,622*	-0,524	-0,571*	-0,494	-0,442	-0,610*	-0,524	-0,477	-0,604*	-0,441	-0,602*	-0,620*	-0,482	-0,554*	0,545*	1			
HR	0,368	0,460	0,596*	0,605*	0,497	0,679*	0,585*	0,619*	0,770**	0,740**	0,824**	0,822**	0,662*	0,492	0,769**	0,681*	0,730**	-0,832**	-0,638*	1		
P	0,182	0,604*	0,750**	0,704**	0,654*	0,773**	0,765**	0,385	0,604*	0,559*	0,735**	0,768**	0,712**	0,364	0,791**	0,577*	0,771**	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	-0,189	-0,354	-0,488	-0,497	-0,432	-0,659*	-0,521	-0,447	-0,626*	-0,599*	-0,761**	-0,749**	-0,635*	-0,295	-0,701**	-0,591*	-0,682*	0,641*	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo VI. Tabla 12 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCDD/F y las variables meteorológicas (PM₁, alto volumen)

	2378-TCDD	12378-PeCDD	123478-HxCDD	123678-HxCDD	123789-HxCDD	1234678-HpCDD	OCDD	2378-TCDF	12378-PeCDF	23478-PeCDF	123478-HxCDF	123678-HxCDF	234678-HxCDF	123789-HxCDF	1234678-HpCDF	1234789-HpCDF	OCDF	T	VV	HR	P	RS
2378-TCDD	1																					
12378-PeCDD	0,112	1																				
123478-HxCDD	0,824*	0,267	1																			
123678-HxCDD	0,327	0,488	0,681	1																		
123789-HxCDD	0,629	-0,013	0,790*	0,250	1																	
1234678-HpCDD	-0,420	0,255	-0,387	0,185	-0,744*	1																
OCDD	-0,555	0,397	-0,704	-0,243	-0,816*	0,743*	1															
2378-TCDF	-0,369	0,349	-0,264	0,441	-0,750*	0,809*	0,583	1														
12378-PeCDF	-0,411	0,314	-0,297	0,439	-0,746*	0,862**	0,616	0,983**	1													
23478-PeCDF	-0,415	0,361	-0,300	0,417	-0,756*	0,796*	0,609	0,996**	0,979**	1												
123478-HxCDF	-0,376	0,421	-0,269	0,439	-0,742*	0,827*	0,639	0,994**	0,982**	0,995**	1											
123678-HxCDF	-0,337	0,453	-0,206	0,484	-0,693	0,874**	0,631	0,978**	0,979**	0,975**	0,990**	1										
234678-HxCDF	-0,456	0,429	-0,304	0,414	-0,724*	0,852**	0,670	0,970**	0,970**	0,981**	0,987**	0,986**	1									
123789-HxCDF	0,297	0,903**	0,358	0,622	-0,078	0,249	0,308	0,502	0,441	0,503	0,551	0,557	0,511	1								
1234678-HpCDF	-0,498	0,394	-0,359	0,353	-0,690	0,881**	0,728	0,891**	0,932**	0,910**	0,925**	0,939**	0,965**	0,433	1							
1234789-HpCDF	-0,055	0,551	0,436	0,820	0,247	0,074	-0,128	0,358	0,352	0,384	0,386	0,406	0,431	0,545	0,410	1						
OCDF	-0,422	0,430	-0,189	0,233	-0,173	0,438	0,493	0,368	0,428	0,429	0,450	0,478	0,569	0,321	0,710*	0,577	1					
T	0,465	0,189	0,473	-0,095	0,489	-0,366	-0,354	-0,445	-0,554	-0,452	-0,431	-0,388	-0,413	0,084	-0,493	-0,077	-0,217	1				
VV	0,688	-0,241	0,683	0,204	0,710*	-0,784*	-0,863*	-0,481	-0,569	-0,490	-0,520	-0,550	-0,574	-0,032	-0,660	0,112	-0,406	0,545*	1			
HR	-0,341	0,328	-0,344	0,358	-0,738*	0,745*	0,652	0,877**	0,916**	0,866**	0,877**	0,857**	0,832	0,463	0,809	0,214	0,274	-0,832**	-0,638*	1		
P	0,238	-0,213	0,420	0,683	0,107	0,290	-0,325	0,347	0,412	0,309	0,307	0,356	0,285	0,011	0,305	0,374	0,079	-0,725**	-0,386	0,694**	1	
RS	0,328	-0,665	0,272	-0,252	0,651	-0,516	-0,651	-0,793*	-0,711*	-0,809*	-0,814*	-0,768*	-0,785*	-0,719*	-0,658	-0,329	-0,304	0,641*	0,347	-0,835**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo VI. Tabla 13 Concentración de los congéneres de PCDD/F en las muestras de captadores pasivos

	PCDD							PCDF									
Muestreo	2378 TCDD	12378 PeCDD	123478 HxCDD	123678 HxCDD	123789 HxCDD	1234678 HpCDD	OCDD	2378 TCDF	12378 PeCDF	23478 PeCDF	123478 HxCDF	123678 HxCDF	234678 HxCDF	123789 HxCDF	1234678 HpCDF	1234789 HpCDF	OCDF
MP1 ¹	0,001	0,002	0,006	0,008	0,010	0,015	0,040	0,004	0,006	0,006	0,007	0,005	0,002	0,013	0,010	0,015	0,031
MP2 ²	0,000	0,001	0,002	0,002	4E-04	0,005	0,014	0,005	0,002	0,0001	0,002	0,001	0,004	0,003	0,005	0,003	0,007
MP3 ₁	0,001	0,002	4E-04	0,003	4E-04	0,001	0,002	0,002	0,001	2E-04	0,001	0,001	0,001	0,002	4E-04	0,001	0,003
MP4 ²	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,035	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	4E-04	0,002
MP5 ¹	0,001	0,001	4E-04	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,004	0,001	0,004
MP6 ²	5E-04	0,001	0,001	0,001	0,001	0,007	0,061	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	4E-04	0,004	4E-04	0,003
MP7 ¹	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,008	0,071	0,020	0,005	0,006	0,002	0,003	0,003	0,003	0,010	0,001	0,004
MP8 ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

MP = Muestreo Pasivo; ¹ 1 mes de duración; ² 2 meses de duración; NA = No analizado; Invierno (MP1 y MP2), primavera (MP3 y MP4), verano (MP5 y MP6), y otoño (MP7 y MP8)

Anexo VI. Tabla 14 Matriz de correlaciones de Pearson entre los congéneres de PCDD/F (captadores pasivos)

	2378-TCDD	12378-PeCDD	123478-HxCDD	123678-HxCDD	123789-HxCDD	1234678-HpCDD	OCDD	2378-TCDF	12378-PeCDF	23478-PeCDF	123478-HxCDF	123678-HxCDF	234678-HxCDF	123789-HxCDF	1234678-HpCDF	1234789-HpCDF	OCDF	T	VV	HR	P	RS
2378-TCDD	1																					
12378-PeCDD	0,646	1																				
123478-HxCDD	0,084	0,433	1																			
123678-HxCDD	0,151	0,657	0,877**	1																		
123789-HxCDD	0,215	0,492	0,923**	0,911**	1																	
1234678-HpCDD	0,112	0,375	0,948**	0,752	0,895**	1																
OCDD	0,244	0,191	0,356	0,041	0,270	0,607	1															
2378-TCDF	0,655	0,492	0,197	0,004	0,055	0,279	0,624	1														
12378-PeCDF	0,576	0,609	0,837*	0,711	0,819*	0,824*	0,456	0,583	1													
23478-PeCDF	0,670	0,610	0,726	0,578	0,749	0,804*	0,654	0,651	0,949**	1												
123478-HxCDF	0,126	0,508	0,970**	0,953**	0,965**	0,883**	0,189	0,089	0,819*	0,686	1											
123678-HxCDF	0,474	0,612	0,848*	0,827*	0,927**	0,824*	0,311	0,342	0,939**	0,872*	0,896**	1										
234678-HxCDF	-0,028	0,110	0,381	0,141	0,044	0,271	0,158	0,577	0,397	0,224	0,259	0,180	1									
123789-HxCDF	0,179	0,574	0,944**	0,975**	0,946**	0,827*	0,107	0,088	0,812*	0,666	0,991**	0,888**	0,257	1								
1234678-HpCDF	0,404	0,388	0,778*	0,515	0,692	0,831*	0,623	0,664	0,926**	0,894**	0,701	0,832*	0,529	0,654	1							
1234789-HpCDF	0,045	0,463	0,932**	0,963**	0,946**	0,815*	0,049	-0,046	0,736	0,577	0,988**	0,851*	0,204	0,986**	0,599	1						
OCDF	0,040	0,446	0,939**	0,955**	0,960**	0,839*	0,091	-0,045	0,742	0,596	0,990**	0,861*	0,181	0,981**	0,618	0,998**	1					
T	-0,176	-0,520	-0,640	-0,609	-0,410	-0,453	-0,038	-0,360	-0,561	-0,396	-0,590	-0,404	-0,687	-0,641	-0,420	-0,559	-0,522	1				
VV	-0,578	-0,109	0,603	0,611	0,504	0,418	-0,331	-0,536	0,136	-0,090	0,625	0,246	0,214	0,620	0,066	0,705	0,690	-0,233	1			
HR	0,267	0,544	0,599	0,525	0,348	0,441	0,143	0,532	0,604	0,460	0,528	0,406	0,771*	0,574	0,504	0,474	0,440	-0,981**	0,126	1		
P	0,607	0,392	0,217	0,111	0,352	0,416	0,656	0,624	0,573	0,723	0,210	0,576	-0,058	0,164	0,658	0,109	0,147	-0,051	-0,704	0,113	1	
RS	-0,237	-0,532	-0,699	-0,569	-0,446	-0,570	-0,250	-0,608	-0,712	-0,558	-0,622	-0,539	-0,851*	-0,644	-0,684	-0,558	-0,533	0,921**	-0,069	-0,957**	-0,303	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

7.7.- Anexo VII: Contenido tóxico

Anexo VII. Tabla 1. Matriz de correlaciones de Pearson entre el contenido tóxico de TPCDD/F, TPCDD, TPCDF, TnoPCB, TmoPCB y TdlPCB (fg-TEQ₀₅/m³) en la concentración total (PUF+PST) y las variables meteorológicas

	TPCDD	TPCDF	TPCDD/F	TnoPCB	TmoPCB	TdlPCB	T	VV	HR	P	RS
TPCDD	1										
TPCDF	0,807**	1									
TPCDD/F	0,946**	0,955**	1								
TnoPCB	-0,430	-0,684*	-0,589*	1							
TmoPCB	-0,426	-0,541	-0,509	0,725**	1						
TdlPCB	-0,454	-0,684*	-0,601*	0,982**	0,841**	1					
T	-0,430	-0,747**	-0,626*	0,835**	0,457	0,780**	1				
VV	-0,285	-0,574*	-0,458	0,717**	0,632*	0,735**	0,545*	1			
HR	0,363	0,709**	0,572*	-0,918**	-0,717**	-0,916**	-0,832**	-0,640*	1		
P	0,508	0,758**	0,671**	-0,594*	-0,504	-0,604*	-0,725**	-0,386	0,697**	1	
RS	-0,318	-0,640*	-0,511	0,802**	0,702**	0,820**	0,641*	0,347	-0,832**	-0,525*	1

T = temperatura; VV = velocidad del viento; HR = humedad relativa; P = presión; RS= radiación solar; * ($p < 0,05$); ** ($p < 0,01$)

Anexo VII. Tabla 2. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD (mediana) mínimo-máximo (fg-TEQ₀₅/m³) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales del contenido tóxico de TPCDD en el PUF, PST, PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁

Muestra	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
PUF	9,05 $\pm$ 4,90 (9,56)	1,71 $\pm$ 0,67 (2,06)	2,51 $\pm$ 2,13 (1,59)	0,74 $\pm$ 0,09 (0,79)	3,36 $\pm$ 3,89 (1,82)
	3,91 - 13,7 3/3	0,94 - 2,12 3/3	1,27 - 6,28 5/5	0,63 - 0,80 3/3	0,63 - 13,68 14/14
	3,84 $\pm$ 1,30 (3,58)	1,43 $\pm$ 0,27 (1,38)	1,98 $\pm$ 1,11 (1,61)	1,37 $\pm$ 0,71 (1,04)	2,08 $\pm$ 1,27 (1,61)
PST	2,69 - 5,25 3/3	1,19 - 1,72 3/3	1,13 - 3,91 5/5	0,96 - 2,43 4/4	0,96 - 5,25 15/15
	4,88 $\pm$ 0,47 (4,64)		1,52 $\pm$ 0,37 (1,64)	1,80 $\pm$ 0,41 (1,89)	2,43 $\pm$ 1,52 (1,77)
	4,58 - 5,43 3/3	1,31 - 1,71 2/2	0,99 - 1,81 4/4	1,35 - 2,15 3/3	0,99 - 5,43 12/12
PM₁₀	4,74 $\pm$ 0,59 (4,99)		1,37 $\pm$ 0,47 (1,29)	1,54 $\pm$ 0,39 (1,53)	2,26 $\pm$ 1,47 (1,78)
	4,07 - 5,17 3/3	1,78 - 1,79 2/2	0,93 - 1,97 4/4	1,07 - 2,02 4/4	0,93 - 5,17 13/13
		1,49 $\pm$ 0,33 (1,35)	1,65 $\pm$ 0,37 (1,60)		1,58 $\pm$ 0,31 (1,51)
PM_{2,5}		1,25 - 1,86 3/3	1,28 - 2,11 4/4		1,25 - 2,11 8/8
				1,58	
				1/1	
PM₁					

Anexo VII. Tabla 3. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD (mediana) mínimo-máximo(fg- TEQ_{05}/m^3) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales del contenido tóxico de TPCDF en el PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1

Muestra	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
PUF	4,17 $\pm$ 2,65 (4,25)	1,13 $\pm$ 0,07 (1,13)	1,20 $\pm$ 0,85 (1,19)	0,52 $\pm$ 0,31 (0,59)	1,67 $\pm$ 1,79 (1,16)
	1,48 - 6,77 3/3	1,06 - 1,19 3/3	0,27 - 2,43 5/5	0,18 - 0,79 3/3	0,18 - 6,77 14/14
PST	10,1 $\pm$ 3,30 (10)	1,33 $\pm$ 0,51 (1,57)	0,85 $\pm$ 0,34 (1,00)	5,45 $\pm$ 3,56 (4,96)	4,03 $\pm$ 4,25 (1,68)
	6,91 - 13,5 3/3	0,75 - 1,68 3/3	0,42 - 1,15 5/5	1,78 - 10,1 4/4	0,42 - 13,5 15/15
PM_{10}	6,25 $\pm$ 2,29 (5,27)		0,60 $\pm$ 0,21 (0,58)	5,61 $\pm$ 2,50 (6,32)	3,37 $\pm$ 3,06 (2,11)
	4,62 - 8,87 3/3	1,12 - 1,39 2/2	0,42 - 0,80 4/4	2,84 - 7,68 3/3	0,42 - 8,87 12/12
$PM_{2,5}$	8,26 $\pm$ 2,28 (7,56)		0,66 $\pm$ 0,28 (0,72)	5,45 $\pm$ 3,90 (4,89)	4,01 $\pm$ 3,83 (1,52)
	6,41 - 10,8 3/3	1,44 - 1,52 2/2	0,29 - 0,91 4/4	1,29 - 10,7 4/4	0,29 - 10,8 13/13
PM_1	-	1,44 $\pm$ 0,69 (1,60)	0,95 $\pm$ 0,23 (0,96)	10,4	2,32 $\pm$ 3,31 (1,13)
		0,67 - 2,03 3/3	0,68 - 1,19 4/4		0,67 - 10,4 8/8
				1/1	

Anexo VII. Tabla 4. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD (mediana) mínimo-máximo (fg- TEQ_{05}/m^3) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales del contenido tóxico de TnoPCB en el PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1

Muestra	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
PUF	2,88 $\pm$ 1,30 (2,34)	10,2 $\pm$ 2,08 (11,2)	16,6 $\pm$ 4,62 (17,5)		10,3 $\pm$ 6,48 (9,95)
	1,93 - 4,36 3/3	7,84 - 11,6 3/3	9,95 - 22,0 5/5	4,47 - 7,19 2/2	1,93 - 22,0 13/13
PST	0,67 $\pm$ 0,45 (0,5)	0,82 $\pm$ 0,13 (0,75)	0,49 $\pm$ 0,22 (0,54)	1,24 $\pm$ 0,70 (1,11)	0,79 $\pm$ 0,49 (0,69)
	0,33 - 1,18 3/3	0,74 - 0,98 3/3	0,13 - 0,69 5/5	0,56 - 2,19 4/4	0,13 - 2,19 15/15
PM_{10}	0,54 $\pm$ 0,46 (0,3)	0,58 - 0,66	0,35 $\pm$ 0,13 (0,33)	1,46 $\pm$ 0,71 (1,48)	0,78 $\pm$ 0,63 (0,58)
	0,26 - 1,07 3/3	2/2	0,22 - 0,50 4/4	0,58 - 2,30 4/4	0,22 - 2,30 13/13
$PM_{2,5}$	0,95 $\pm$ 0,46 (1,18)	0,82 - 1,00	0,28 $\pm$ 0,08 (0,30)	1,46 $\pm$ 0,97 (1,15)	0,89 $\pm$ 0,71 (0,76)
	0,42 - 1,24 3/3	2/2	0,16 - 0,35 4/4	0,74 - 2,81 4/4	0,16 - 2,81 13/13
PM_1	-	0,64 $\pm$ 0,17 (0,68)	0,42 $\pm$ 0,29 (0,40)	2,88	0,81 $\pm$ 0,87 (0,59)
		0,46 - 0,79 3/3	0,10 - 0,79 4/4		0,10 - 2,88 8/8
				1/1	

Anexo VII. Tabla 5. Estadísticos descriptivos (media $\pm$ SD (mediana) mínimo-máximo(fg- TEQ_{05}/m^3) y frecuencia de cuantificación) estacionales y anuales del contenido tóxico de TmoPCB en el PUF, PST, PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1

Muestra	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Anual
PUF	1,06 $\pm$ 0,54	4,59 $\pm$ 0,18	4,16 $\pm$ 2,45		3,19 $\pm$ 2,17
	(0,86)	(4,69)	(3,59)	0,39 - 3,23	(3,23)
	0,66 - 1,67	4,39 - 4,70	1,58 - 7,42		0,39 - 7,42
	3/3	3/3	5/5	2/2	13/13
PST	0,01 $\pm$ 0,01	0,07 $\pm$ 0,01	0,09 $\pm$ 0,06	0,07 $\pm$ 0,08	0,07 $\pm$ 0,06
	(0,01)	(0,08)	(0,11)	(0,05)	(0,07)
	0,01 - 0,02	0,07 - 0,08	0,01 - 0,16	0,001 - 0,18	0,001 - 0,18
	3/3	3/3	5/5	4/4	15/15
PM_{10}	0,01 $\pm$ 0,01		0,07 $\pm$ 0,04	0,17 $\pm$ 0,19	0,09 $\pm$ 0,12
	(0,01)	0,08 - 0,09	(0,07)	(0,14)	(0,05)
	0,01 - 0,02		0,03 - 0,11	0,001 - 0,42	0,001 - 0,42
	3/3	2/2	4/4	4/4	13/13
$PM_{2,5}$	0,02 $\pm$ 0,01		0,04 $\pm$ 0,04	0,12 $\pm$ 0,15	0,06 $\pm$ 0,09
	(0,03)	0,04 - 0,06	(0,02)	(0,07)	(0,03)
	0,01 - 0,03		0,01 - 0,10	0,004 - 0,32	0,004 - 0,32
	3/3	2/2	4/4	4/4	13/13
PM_1		0,06 $\pm$ 0,02	0,06 $\pm$ 0,07		0,10 $\pm$ 0,11
	-	(0,05)	(0,06)	0,35	(0,06)
		0,04 - 0,08	0,0002 - 0,13		0,0002 - 0,35
		3/3	4/4	1/1	8/8

Anexo VII. Tabla 6. Contenido tóxico de TPCDD/F, TPCDD, TPCDF, TnoPCB, TmoPCB y TdlPCB (fg- TEQ_{05}/m^3) en captadores pasivos

Muestreo	PCB			PCDD/F		
	TnoPCB	TmoPCB	TdlPCB	TPCDD	TPCDF	TPCDD/F
MP1 ¹	NA	NA	NA	5,37	5,31	10,7
MP2 ²	2,95	0,41	3,36	1,86	1,70	3,56
MP3 ¹	3,50	0,53	4,02	3,43	0,80	4,23
MP4 ²	16,6	0,61	17,2	1,53	1,25	2,79
MP5 ¹	35,2	1,21	36,4	2,08	1,04	3,12
MP6 ²	23,7	0,84	24,5	1,97	0,94	2,91
MP7 ¹	11,4	1,34	12,8	5,46	4,99	10,5
MP8 ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA

MP = Muestreo Pasivo; ¹ 1 mes de duración; ² 2 meses de duración; T = sumatorio de la concentración de todos los congéneres analizados; ND = No Detectado (< límite de detección); NA = No Analizado; Invierno (MP1 y MP2), primavera (MP3 y MP4), verano (MP5 y MP6), y otoño (MP7 y MP8)

7.8.- Anexo VIII: Publicaciones

7.8.1.- Gas/particle partitioning and particle size distribution of PCDD/Fs and PCBs in urban ambient air.

Publicado en: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.114>

7.8.2.- Traditional and novel halogenated flame retardants in urban ambient air: gas-particle partitioning, size distribution and health implications

Publicado en : <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.199>

7.8.3.- Fraccionamiento de contaminantes orgánicos persistentes en aire urbano de Madrid: fase gas y fase particulada.

Publicado en:

http://www.excedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2014/Vol1/Nro1/1-ACI1192-13-full.pdf

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), declorane 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)	Σ i-PCB			Σ dl-PCB			Σ PBDE			Σ DP			Σ PCDD/F		
muestreo	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 congénere 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 congénere 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

congénere 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 congénere 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 congénere 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 congénere (%) contribución media de los tres muestreos) en la fase gas y la materia particulada, para cada familia de contaminantes estudiada.

Todos los congénere 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 congénere: PCB-138 (62%), seguido del PCB 180 (26%) y finalmente del PCB 153 (11%). En cuanto a los dl-PCB, los congénere 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 congénere 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 congénere 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., Ikonomou, 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.

7.9.-Anexo IX: Otros trabajos publicados relacionados con la investigación

1. TÍTULO: Air fractionation of POPs and CE in urban ambient air.
AUTORES: Adrián de la Torre, Beatriz Barbas, Paloma Sanz, Irene Navarro, Begoña Artíñano, María Ángeles Martínez.
PUBLICADO EN: V Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y compuestos orgánicos persistentes relacionados, Barcelona (2017). OD-13. p 83.
2. TÍTULO: Air pollution: POPs and emerging pollutants in the city of Madrid (Spain).
AUTORES: Barbas B, de la Torre A, Sanz P, Navarro I, Artíñano B, Martínez MA.
PUBLICADO EN: 13th HCH and Pesticides International Forum Annual Meeting, 3-6 November 2015, Zaragoza.p-502-505.
3. TÍTULO: Presence of persistent organic pollutants in urban air: gas-particle partitioning.
AUTORES: Barbas B, de la Torre A, Sanz P, Navarro I, Artíñano B, Martínez MA.
PUBLICADO EN: SETAC EUROPE 25th Annual Meeting, 3-5 May 2015. Barcelona. MO273.
4. TÍTULO: Levels and gas-particle partitioning of POPs in urban ambient air.
AUTORES: Barbas B, de la Torre A, Sanz P, Navarro I, Artíñano B, Martínez MA.
PUBLICADO EN: 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Spain, 31th August- 5th September, Madrid, 2014. Organohalogen compounds 76 (2014) 554-557.
5. TÍTULO: Gas-particle partitioning of POPs in urban air.
AUTORES: Beatriz Barbas, Adrián de la Torre, Paloma Sanz, Irene Navarro, María Ángeles Martínez.

PUBLICADO EN: XIII Reunión Científica de la Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines, 8-11 octubre 2013, Tenerife. ENV2-01. p 42.

6. TÍTULO: Fraccionamiento de COP en aire urbano: fase gas y fase particulada.

AUTORES: Barbas B., De la Torre A., Sanz P., Navarro I., Martínez M.A.

PUBLICADO: IV Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y compuestos orgánicos persistentes relacionados, Alicante (2013). P9.

POLITÉCNICA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

José Gutiérrez Abascal, 2. 28006 Madrid
Tel.: 91 336 3060
info.industriales@upm.es

www.industriales.upm.es