



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Organic pollutants in indoor dust: method development, site-specific monitoring and human exposure

Miquel Velázquez Gómez

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

ORGANIC POLLUTANTS IN INDOOR DUST

Method development, site-specific monitoring
and human exposure

Miguel Velázquez Gómez

2019, Tesis doctoral

Miguel Velázquez Gómez

Agradecimientos

Es complicado comenzar a escribir unos agradecimientos sin recordar siquiera que hay que escribirlos, por lo que ante todo quiero reconocer a Maria Dulsat Masvidal el mérito de hacérmelo saber unas horas antes de imprimir la versión definitiva de esta memoria.

En segundo lugar, y para terminar, enumeraré de forma rápida y concisa a todas aquellas personas y hechos que me han ayudado a sí y no acabar la tesis. Al fin y al cabo, de todo se aprende.

En 2016, el invierno en Castilla me empujó a buscar trabajo desde casa. Dos puestos opuestos aparecieron en el IDAEA (Cataluña) y en el CIEMAT (Madrid) y, cuando quise darme cuenta, estaba con la bata puesta en un laboratorio en Barcelona tamizando polvo, empezando a descifrar qué era eso del “pa amb tomàquet” y el por qué de que las patatas bravas no picaran.

En ese laboratorio 421 encontré, nada más llegar acompañado de Silvia y Elena, a Pablo Zapata y a Rubén Ballesteros, los que serían junto a Silvia mis grandes tutores en el arte de las extracciones, los equipos de cromatografía de gases y los “no entiendo por qué no sale”, “vamos a probar así” y “joder, otra vez”. También fueron ellos tres quienes me hicieron ver que la visión que tenía del trabajo en un laboratorio podía cambiar. Realmente existe el trabajo en equipo y los “hoy por ti, mañana por mí” sinceros y constructivos. A Rubén, un gran soporte emocional en los buenos y malos ratos (más buenos que malos, hay que reconocer, “¡woooaaahh!”), le agradezco su constancia, altruismo y sentido del humor. Es una suerte coincidir en un trabajo como este con alguien como tú, que normaliza hasta la más grande de las faenas dándole un giro sarcástico. No volvamos a tratar de preparar rectas de calibrado entre dos, ¿vale?. A Pablo, mi *laowai* preferido del Mundo, le agradezco conectarme a través de la birra con el mundo exterior en mis comienzos en Barcelona y en China. Tu amistad ha sido y es importante para mí y te tengo muy presente, así que vuelve pronto de aquellos lares que te estás pasando un poco con el *chaofan* y el *chaomien*. Además, el baloncesto allí ya te ha dejado claro que no eres bienvenido (una lesión por partido jugado no es casualidad, es xenofobia hacia tu persona). Y lo mismo te digo de las rectas de calibrado a dos manos a las diez de la noche de un sábado.

También en esa época, no sé si antes o después, apareció Pere Colomer, con su trabajo de máster a cuestas. En realidad no ha sido hasta esta última etapa de escritura de la tesis cuando más cerca hemos estado y más bien nos hemos hecho el uno al otro, así que me alegro mucho de tu vuelta de China y te agradezco el acompañamiento en

estos casi dos meses de verano. De nuevo, de todo se aprende, amigo. Espero que tu mala baba ayude mucho a Maria con su tesis.

En ese mismo laboratorio, Helena Franquet, Elena Hurtado y Víctor Pueyo se disputaban el título al nombre con la “h” más muda. Gracias a ti, Helena, por tu paciencia y saber estar durante los primeros meses, cuando el laboratorio parecía un gallinero. Siento también las molestias que te ocasionamos durante tu escritura de tesis, cuando el laboratorio seguía pareciendo un gallinero. Y gracias, gracias de corazón, por enseñarme el comando “Copiar→Pegar→Pegar como Metaarchivo mejorado”. Ha sido mi revelación y mi ancla para no volverme loco durante esta tesis. A Elena, también gracias por tus ánimos y por poner en marcha el trabajo en el cromatógrafo, por el muestreo en Granada (algún día saldrá a la luz) y por aquellas conversaciones durante la hora de la comida en la que comer un albaricoque suponía acabar teniendo una discusión sobre su etimología que a veces rayaba lo acalorado. Víctor, tus *carmanyoles* de kilo y medio para comer siempre me han hecho sentir una piltrafa y mi objetivo ahora que acabo la tesis y tendré la mente un poco más liberada es convertirme en alguien tan sanote como tú. Te extrañamos en el laboratorio y te agradezco toda la cercanía y la normalidad que aportabas al equipo.

A Silvia la dejo para un párrafo aparte y después de presentar al *dream team*. Ella merece unas palabras de admiración y respeto tanto por el trabajo que hace como por cómo lo hace. Gracias a su forma de entender y dejar hacer en el laboratorio en el grupo se construye ese ambiente de camaradería que tanto bien hace para la motivación y el “tirar pa'lante” los trabajos con optimismo y tesón. Mi agradecimiento para ti, Silvia, por toda la ayuda que como directora pero también como persona de confianza me has prestado en estos tres años y pico: mucha ayuda técnica, discusión científica, esa capacidad de proyectar nuevos trabajos contagiosa que creo que ahora es mía también, pero también la escucha y comprensión humanas que casi desde el primer momento me hicieron sentir seguro de que podía aguantar el camino del doctorado junto a ti. De nuevo, gracias, y seguimos en el camino, sea cual sea. Los turrones se perfilan como una buena opción, me comentan que este año hay buena cosecha de almendras.

Siguiendo en la línea del laboratorio, no puedo dejar de nombrar brevemente al equipo Italia que cada año pasa de prácticas unos meses, se van y nos dejan con cierto dolor (de nuevo, del bueno, del que supone aprendizaje). Son muchas y gritan más. Son de Nápoles y alrededores y les resulta imposible terminar una palabra en vocal. Ellas son: Silvia Sacchetti, Giada Matrone, Martina Iula, Anna Grassia, Carol, Andrea y mi adorada y abnegada Chiara Cuzzi.

Aunque cueste creerlo, otras personas de nacionalidad no italiana han pasado por el laboratorio estos años y también han aportado su granito de arena para esta

tesis. Loreto Ferrer, con la que comenzamos un trabajo de más de medio año que aún no ha salido a la luz pero esperemos llegue a buen puerto, y Cristian Gómez, el doctor que se fue al IQS pero que mientras estuvo en el IDAEA pudo echarnos un gran cable con el equipo de HPLC.

Dentro del IDAEA, algunas personas han contribuido enormemente al bienestar mental de este pobre doctorando. La primera de todas es mi amiga y compañera de promoción Inma, con la que coincidí al llegar al IDAEA. Sin las comidas *express* en el césped de fuera del edificio quejándonos de lo lejos que estábamos (y estamos) de casa y lo poco que nos encajan las grandes ciudades habría sido (más) difícil hacerse a este lugar. Gracias en general por cómo me cuidas y quieres, y por todo lo que de ti aprendo. A Eva Junqué, también, gracias por convertirte poco a poco en una persona de confianza aquí y por tu sentido del humor todoterreno.

Siguiendo en el IDAEA, he de nombrar al grupo de trabajo del "costat". El grupo de gente *Estamos locas o queer* ha sido una vía de escape en momentos importantes, y ha sido un gustazo ver cómo el compañerismo, más allá de rencillas y verticalidades absurdas, se impone cuando lo que importa es hacer el trabajo bien y facilitarle la vida a tus compañeros. Gracias a Cris (doc), Berta, Manu, Simón, Carlos, Dani, Ester, Cris (posdoc), Nico, Gabi, Mavi, Juan y Òscar por abrirme las puertas de vuestro grupo y hacerme ver que es compatible pringar en el laboratorio con conocer todos los bares de mala muerte de Barcelona (y otros planes chachis como las "calçotades").

Por último, pero no por ello menos importante, tres personas que prestaron un gran servicio a la ciencia (o a mi tesis) durante estos años. Roser Chaler, Dori Fanjul y Elisabet Pérez Albaladejo. Las dos primeras son las amas y señoras del servicio de espectrometría de masas y sin ellas más de una vez (empezando por el primer día de trabajo) algún equipo habría acabado haciendo salsa César en lugar de analizar compuestos. Gracias a las dos por vuestra paciencia. A Elisabet, por su ayuda durante el trabajo en cultivos celulares, siempre con buena predisposición y tan amable que se merece un abrazo (te lo daré cuando te vea).

Párrafo adicional para mi familia en Ecuador. Toda la gente de la Clínica Ambiental y Acción Ecológica, especialmente Eva y Manu. Han pasado sin darnos cuenta 5 o 6 años desde que nos conocimos y habéis estado muy presentes en toda mi formación (científica, política), de un modo u otro. Gracias por compartir vuestra vida allí conmigo y vuestros conocimientos y charlas al calor de los fogones de La Vicentina.

Salgo del *mundo tesis* y me aventuro en el mundo barcelonés. Fuera del laboratorio, el doctorando necesita (y a menudo no lo sabe) un círculo de personas que le permitan sacar su enferma mente de los problemas sin resolver que siguen en la campana extractora esperando al día siguiente. Es importante que esta o estas personas

existan, y yo he tenido todo este tiempo, desde el principio, a una de las mejores que podría desearse. Iraida. No tengo ni idea de cómo comenzó esta locura, pero coincidir (y hacer por coincidir) aquí, irnos a vivir juntos, fue lo mejor que me ha pasado en mucho tiempo y me ha ayudado muchísimo a seguir adelante. Nada que no sepas ya, pero quiero dejar constancia de lo agradecido que estoy por estar compartiendo esta aventura extracastellana contigo. A todos mis compañeros de piso, Joel, Pedro, Adri, Rocío, Cris, Sebas, Gloria, Sofi... y todas las decenas de personas que han pasado por casa, gracias por darme estabilidad y conversación. Por cuidarnos y cocinarnos tan rico y sano, por la música y por las asambleas de casa. Por hacer política en cada acción personal, queriéndonos.

Gracias a Gilda por el aguante durante este último año, con todo lo aprendido tanto fuera como dentro del laboratorio en tu compañía. Gracias por tu música, por las sonrisas y por los abrazos que espero podamos seguir compartiendo mucho tiempo. Te amo mucho, “que querer lo hace cualquier animal”.

Siguiendo con el sector migrante, tengo que dejar unas líneas para mis amigas y amigos del grupo *Holi*. También, desde el primer momento, ofrecieron inclusión y planes de gente nueva lejos de su casa. Humor castellano y quejas varias, aparte de muchas risas y latas en la calle. El grupo crece y decrece conforme unas llegan y otras se van, pero lo que se ha tejido estos años no lo corta ni el Papa, ya. Carol, Eneko, Paula, Marina, Dani, Marta, Marro, Tochon, Jara, Mija, Vity, Pablo... nos estamos viendo. Gracias.

De este grupo de gente estupenda nace mi incorporación a la que es la mejor banda de soul de Barcelona, *Soultrait*. Si tienes internet a mano, búscalo. Os debo mucho a vosotros. Tras un año de parón, volver a montar el saxo y comenzar a descubrir más en profundidad el “groove” me hizo revivir y afrontar de otro modo la vida en Barcelona. Gracias a todos por vuestra amistad y vuestras enseñanzas musicales. Gracias a Estrella, Fran, Cacho, Álvaro, Isma, Gerry, Serrano, Álvaro (bataca) y Guille por ser casa.

En cuanto a la familia catalana elegida, solo un grupo de gente se me viene a la mente: el colectivo de personas que conocí gracias a La Pua, y esta a su vez gracias a Alberto. Vuestra amistad ha sido, sigue siendo y espero que sea un soporte central en mi vida aquí. Aprender tanto de gente tan variada es maravilloso y no puedo por menos que agradeceros muy de corazón que seáis como sois, peleonas y disfrutonas contra la maquinaria estatal de infelicidad. Gracias a Laura Palillera por tu amistad y tus ganas sinceras de compartir conmigo desde que nos conocimos. Gracias muy especiales a Ana Palacín Lizarbe (me encanta tu segundo apellido) “a.k.a” Elfa, por el apoyo con el diseño de la portada de la tesis y con el parto final para encuadernarla en la imprenta de Can Batlló.

La familia catalana encontrada, por su parte, vive en Barberà. Miles de gracias y abrazos para Jose, Fernando, Helena y Paula por abrirme muy literalmente las puertas de vuestra casa y vidas desde el principio y hacerme sentir esos domingos de cercanía, comida deliciosa y juegos de mesa.

Desde Valladolid, con amor y mucha mala leche, he recibido siempre interesantes críticas, mantenido buenas discusiones y otras que no tanto con mi grupo de Químiska. Jaime, Diego, Germán, Gabri, Emo, Mario... Y a toda la Novena en general... ¡viva S.A.M.!

Gracias a mi hermana Inés y a mis padres, por desde la distancia hacerme llegar su apoyo incondicional y mantener la llama de la casa encendida para cualquier día que vuelvo. Para cuando vuelva, aunque sea a Asturias. Siento haber estado lejos y no haber podido participar plenamente de nuestra existencia, pero igual ha sido una experiencia muy hermosa que me ha hecho ver cómo el lazo se refuerza con la distancia en lugar de debilitarse. Gracias a ti, Hugo, por el amor y cuidado que has puesto a las ilustraciones de esta tesis. Os quiero mucho y sois un ejemplo muy importante para mí, para valorar si lo que hago me lleva o no a buen puerto, si me hace feliz. Gracias también a mi Agüela Luisa y a los Gómez-Hernández con mi primo Peruken a la cabeza del pelotón de piraguas.

Por último, un agradecimiento simbólico y no a las plataformas que permiten el acceso gratuito a artículos y libros científicos como “sci-hub” y “libgen”. Sin la existencia de estos modelos de “hackeo” del sistema de publicaciones científicas es muy probable que tanto la parte experimental como la discusión de la Tesis no fueran tan ricas. Supongo que en algún momento habrá que aceptar el reto de remodelar todo el funcionamiento piramidal en el que las revistas reciben gratuitamente trabajos realizados con, en muchos casos, dinero público, para venderlos como empresa privada. ¿A qué jugamos?

Índice

Lista de tablas	4
Lista de figuras	6
Lista de acrónimos y abreviaturas	9
Resumen	17
1. Introducción	21
1.1. El polvo como matriz de estudio	21
1.1.1. Distribución del tamaño de partícula	25
1.1.2. Ratios específicos de compuestos o elementos químicos	29
1.2. Compuestos estudiados	30
1.2.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs).....	38
1.2.2. Ftalatos	43
1.2.3. Alquifenoles (APs)	45
1.2.4. Bisfenol A (BPA).....	47
1.2.5. Bifenilos policlorados (PCBs).....	49
1.2.6. Retardantes de llama organofosforados (OPFRs).....	52
1.2.7. Pesticidas	54
1.2.8. Nicotina.....	57
1.3. Metodología para el análisis de SVOCs en polvo	60
1.3.1. Muestreo	60
1.3.2. Extracción y análisis.....	63
1.4. Vías de exposición a contaminantes orgánicos a través del polvo.....	100
1.4.1. Inhalación.....	102
1.4.2. Ingestión.....	103
1.4.3. Absorción dérmica	104
1.4.4. Evaluación de la exposición	104
1.5. Evaluación del riesgo.....	107
1.5.1. Comparación con valores de referencia	117
1.5.2. Comparación con dosis de referencia y factores de potencia carcinogénica.....	119
1.5.3. Cálculo del riesgo asociado.....	122

2. Objetivos	127
3. Resultados	129
3.1. Zonas de estudio	129
3.2. Artículo 1	141
Comprehensive method for the analysis of multi-class organic micropollutants in indoor dust.....	141
Información suplementaria (artículo 1).....	155
3.3. Artículo 2	165
Differential occurrence, profiles and uptake of dust contaminants in the Barcelona urban area.....	165
Información suplementaria (artículo 2).....	185
3.4. Artículo 3	197
Organic pollutants in indoor dust from Ecuadorian Amazonia areas affected by oil extractivism.....	197
Información suplementaria (artículo 3).....	227
3.5. Artículo 4	269
Nasal lavages as a tool for monitoring exposure to organic pollutants.	269
Información suplementaria (artículo 4).....	281
4. Discusión general de los resultados	295
4.1. Método de análisis	295
4.1.1. Selección de la técnica de muestreo	296
4.1.2. Tratamiento de muestra	298
4.1.2.1. Conservación.....	298
4.1.2.2. Selección del tamaño de partícula.....	301
4.1.3. Extracción	307
4.1.3.1. Método multiresiduo.....	307
4.1.3.2. Uso de disolvente “keeper”	311
4.1.3.3. Contaminación de fondo.....	313
4.1.3.4. Efecto matriz	318
4.1.3.5. Vicisitudes	319

4.1.4.	Análisis.....	322
4.1.4.1.	Método MRM en GC-MS/MS	322
4.2.	Niveles de contaminantes en el polvo y su distribución.....	325
4.2.1.	Influencia de los materiales en la presencia de SVOCs en el PAI	339
4.2.2.	Zonas de muestreo y variaciones espaciotemporales	345
4.3.	Niveles de contaminantes en los lavados nasales.....	349
4.4.	Evaluación de la exposición y del riesgo	355
4.5.	Toxicidad.....	360
4.6.	Recapitulación y perspectivas de estudio.....	363
5.	Conclusiones	372
6.	Bibliografía.....	376

Lista de tablas

Tabla 1. Compuestos estudiados y principales parámetros fisicoquímicos. Número CAS, masa molecular (g mol^{-1}), solubilidad en agua (mg L^{-1}), $\log K_{ow}$, $\log K_{oa}$, presión de vapor (VP, mm Hg a 25°C) y punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$).

Tabla 2. Mutagenicidad y carcinogenicidad de los 16 PAHs prioritarios.

Tabla 3. Extracción y análisis de PAHs en polvo.

Tabla 4. Extracción y análisis de ftalatos en polvo.

Tabla 5. Extracción y análisis de alquilfenoles en polvo.

Tabla 6. Extracción y análisis de BPA en polvo.

Tabla 7. Extracción y análisis de PCBs en polvo.

Tabla 8. Extracción y análisis de OPFRs en polvo.

Tabla 9. Extracción y análisis de pesticidas en polvo.

Tabla 10. Extracción y análisis de nicotina en polvo.

Tabla 11. Categorías temporales y espaciales para analizar los procesos de exposición que tuvieron lugar desde el derrumbe de las torres en adelante.

Tabla 12. Contribución de varios rangos de tamaño de partícula al PAI y PAE del World Trade Center.

Tabla 13. Algunos parámetros usados en la evaluación del riesgo para la salud humana.

Tabla 14. Proporciones de las distintas fracciones de partícula observadas en las muestras recogidas en una casa, un coche y una calle de Barcelona.

Tabla 15. Proporciones de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) encontradas mediante análisis elemental de las muestras de PAI y PAE.

Tabla 16. Pruebas realizadas para determinar la causa de la doble fase en el extracto.

Tabla 17. Frecuencias de detección (%) y concentraciones medianas (ng g^{-1}) para los distintos pesticidas considerados en la discusión para Barcelona y Ecuador.

Tabla 18. Concentraciones medianas (ng g^{-1}) para las familias de los ftalatos, BPA, OPFRs y PCBs en los diferentes edificios muestreados en Barcelona.

Tabla 19. Concentraciones medianas (ng g^{-1}), frecuencias de detección (%) y factor de proporcionalidad entre Barcelona y Ecuador.

Tabla 20. Relaciones entre las concentraciones en *partes por billón* (ng g^{-1}) en el PAI y las encontradas en la nariz (ng mL^{-1}).

Lista de figuras

Figura 1. Hitos concernientes al estudio de la contaminación *indoor* desde 1945.

Figura 2. Número de estudios con las palabras clave “indoor dust” clasificados por año de publicación en los motores de búsqueda de publicaciones científicas Scopus y Web of Science (WOS).

Figura 3. Distribución de tamaño de partículas aéreas en ambientes de interior.

Figure 4. Imágenes microscópicas de diferentes fracciones de polvo de interior.

Figura 5. PAHs incluidos en el estudio.

Figura 6. Bosquejo de la formación del hollín desde el combustible y los primeros productos de combustión.

Figura 7. ΣPAHs encontrados en polvo en la bibliografía consultada.

Figura 8. Ftalatos incluidos en el estudio.

Figura 9. Alquifenoles incluidos en el estudio.

Figura 10. Estructura química simplificada del bisfenol A.

Figura 11. Medianas (ng g^{-1}) de BPA en el PAI de diferentes países.

Figura 12. PCBs incluidos en el estudio.

Figura 13. ΣPCBs encontrados en PAI en diferentes países.

Figura 14. OPFRs incluidos en el estudio.

Figura 15. Pesticidas incluidos en el estudio.

Figura 16. Estructura química simplificada de la nicotina.

Figura 17. Niveles de nicotina (ng g^{-1}) encontrados en PAI de casas con y sin hábito fumador.

Figura 18. Pasos para el análisis de partículas aéreas mediante métodos de muestreo y polvo depositado en interior.

Figura 19. Evaluación de la exposición dentro del *continuo* exposición-enfermedad y el contexto de la evaluación de riesgo.

Figura 20. La evaluación del riesgo y su manejo son etapas diferenciadas que confluyen para caracterizarlo.

Figura 21. El derrumbe de las Torres Gemelas y la exposición humana al humo y el polvo levantados con la fuerza del colapso.

Figura 22. El concepto de valores de referencia para contaminantes en PAI.

Figura 23. Barcelona.

Figura 24. Amazonía ecuatoriana.

Figura 25. Representación del porcentaje de partículas observadas para cada fracción entre $<0.001 \mu\text{m}$ y $>0.1 \mu\text{m}$ para las distintas muestras de PAI (casa, coche) y PAE (calle).

Figura 26. Ejemplos de diagramas de efectos principales (A), de Pareto (B) y superficies de respuesta (C).

Figura 27. A) Valores medios (calculados desde $n=2$ blancos de procedimiento) de los niveles de algunos SVOCs en la contribución del blanco durante cinco extracciones consecutivas. B) Blancos de procedimiento y desviaciones estándar mayores de 10.

Figura 28. Influencia de la limpieza del material de vidrio en la contaminación de blancos en el laboratorio.

Figura 29. Selección del ión precursor para el desarrollo del método MRM de análisis en GC-MS/MS.

Figura 30. Selección de algunos de los contaminantes orgánicos encontrados a las concentraciones más altas en la muestra IEC perteneciente al artículo 2.

Figura 31. Nivel de TBOEP encontrado en el PAI de una de las casas barcelonesas analizadas.

Figura 32. Frecuencias de detección (%) de los 16 PAHs incluidos en el estudio.

Figura 33. Muestras procedentes de Barcelona. Análisis de ratios.

Figura 34. Medianas (ng g^{-1}) de PAHs individuales en las muestras de PAI procedente de Barcelona y de la Amazonía ecuatoriana.

Figura 35. Nivel de nicotina encontrado en el PAI de una casa con un pronunciado hábito fumador.

Figura 36. Biblioteca de Barcelona con recubrimiento plástico en el suelo.

Figura 37. TEQ_{BaP} y $\Sigma\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ (ng g^{-1}) para los PAHs estudiados en diferentes ambientes de interior en Barcelona (A) y zonas de industria extractivista en Ecuador (B).

Figura 38. Cerca de 30 empresas petroquímicas desarrollan su actividad industrial en la zona del Campo de Tarragona.

Figura 39. “Amaneceres... afortunadamente solo hay uno al día”.

Lista de acrónimos y abreviaturas

AB – blanco de muestreo

Acet - acetona

ADI – Ingesta diaria aceptable

ADN – ácido desoxirribonucleico

AhR – receptor de hidrocarburos arílicos

AIQS-DB/GC-MS – Sistema Automatizado de Identificación y Cuantificación mediante Base de Datos para cromatografía de gases y espectrometría de masas

ANOVA – análisis de varianza

AP - alquilfenol

ASE – extracción asistida con disolvente

ASTMD – Sociedad Americana para Pruebas y Materiales

BBzP – butil bencil ftalato

BPA – bisfenol A

BPAF – bifenol AF

BPAP – bisfenol AP

BPB – bisfenol B

BPF – bisfenol F

BW – peso corporal

C – carbono

CDC – Centro de Control de Enfermedades

CDI – incorporación diaria

CEPA – Ley de Protección Medioambiental Canadiense

CF – factor de conversión

CHDS – Estudio Canadiense sobre el Polvo Doméstico

CR – riesgo carcinogénico

CRM – certificate reference material

CSF – factor de potencia carcinogénica

CYP – citocromo P450

DAA – alcohol diacetona

DBP – dibutil ftalato

DCM - diclorometano

DDT – dicloro difenil tricloroetano

DDD – dicloro difenil dicloroetano

DDE – dicloro difenil cloroetano

DEHP – dietil hexil ftalato

DEP – dietil ftalato

DiBP – dibutil ftalato

DMP –dimetil ftalato

DOE – Diseño de Experimentos

EC-JRC - Instituto de Medioambiente y Sostenibilidad del Centro para la Investigación Conjunta de la Comisión Europea

EED – dosis estimada de exposición

EEUU – Estados Unidos

EFRA – Asociación Europea de Retardantes de Llama

EFSA – Autoridad Europea en Sanidad Alimentaria

EHDPhP – etil hexil difenil fosfato

EI – ionización electrónica

ELA – esclerosis lateral amiotrófica

FTIR – espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier

GC – cromatografía de gases

GC-MS – cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

GC-MS/MS – cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de triple cuadrupolo

GCxGC – cromatografía de gases bidimensional

GerES – Estudio Medioambiental Alemán

GIABSi – factor de absorción gastrointestinal

GPC – cromatografía de permeación en gel

H – hidrógeno

HBCD – hexabromociclododecano

HCB - hexaclorobenceno

HCBD -hexaclorobutadieno

HCH - hexaclorociclohexano

HED – dosis humana equivalente

Hex -hexano

HI – índice de riesgo

HMW – alto peso molecular

HPLC – cromatografía de líquidos de alto rendimiento

HQ – cociente de riesgo

HVS3 – high volumen small surface sampler

I+D+i - Investigación, desarrollo e innovación

IARC – Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer

IDAEA – Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua

CSIC – Consejo Superior de Investigaciones Científicas

IDL – Límite de detección instrumental

IQL – Límite de cuantificación instrumental

IR - infrarrojo

IRIS – Sistema de información integrada del riesgo

IRMM – Instituto de Materiales de Referencia y Medidas

IUPAC – Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

IUR – unidad de riesgo por inhalación

K_{oa} - constante de reparto octanol-aire

K_{ow} – constante de reparto octanol-agua

LC – cromatografía de líquidos

LC-MS/MS – cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas de triple cuadrupolo

LD₅₀ – dosis letal al 50%

LMW – bajo peso molecular

LOD – límite de detección del método

LOQ, MQL – límite de cuantificación del método

MAE – extracción asistida por microondas

MAE – Ministerio del Ambiente de Ecuador

MF – factor de modificación

MNCPEs – Estudio sobre la Exposición Infantil a Pesticidas en Minnesota

MOS – margen de seguridad

MRM – monitoreo de múltiples reacciones

MS – espectrometría de masas

MTBE – metil tert-butil éter

MW – masa/peso molecular (los términos se suelen usar indistintamente)

N – nitrógeno

NCCLS – Estudio de Leucemia Infantil de California del Norte

NCD – detector de quimioluminiscencia de nitrógeno

NHANES – Encuesta Nacional de Examen de la Salud y la Nutrición

NHEXAS – Evaluación Nacional de Exposición Humana

NOAEL – nivel de no-observación de efectos adversos

NP - nonilfenol

NPD – detección nitrógeno-fósforo

NTP – Programa Nacional de Toxicología

TCP – tricresil/tritolil fosfato

OMS – Organización Mundial de la Salud

OP - octilfenol

OPFR – retardante de llama organofosforado

PAE – Polvo de ambiente exterior

PAH – hidrocarburo aromático policíclico

PAI – polvo de ambiente interior

PB – blanco de procedimiento

PBCD – pentabromociclododeceno

PBDE – polibromodifenil éter

PCA – análisis de componentes principales

PCB - policlorobifenilo

PCB-DL – policlorobifenilo similar a las dioxinas

PCP – pentaclorofenol

PFC - perfluorocarbonado

pH – índice de acidez

PLE – extracción líquida a presión

PM – materia particulada

PODI – punto de divergencia

ppb – partes por billón

ppm – partes por millón

PVC – policloruro de vinilo

RfD – dosis de referencia

S – azufre

S/N – relación señal ruido

SD – desviación estándar

SEC – cromatografía de exclusión por tamaño

SF – factor de seguridad

SIM – monitoreo de ión único

SNC – sistema nervioso central

SOTE – Sistema de Oleoducto Transecuatoriano

SPE – extracción en fase sólida

SVOC – compuesto orgánico semivolátil

TBBPA – tetrabromobisfenol A

TBCD – tetrabromociclododecadieno

TBOEP – tris(2-butoxietil)fosfato

TCEP – tris(2-cloroetil)fosfato

TCP – tricresil fosfato

TDCPP – tris(1,3-dicloroisopropil)fosfato

TEA – análisis de energía térmica

TEF – factor de toxicidad equivalente

TEHP – tris(2-etilhexil)fosfato

TEQ – equivalente tóxico

TPhP – trifenil fosfato

UAE – extracción asistida por ultrasonidos

UE – unión europea

UF – factor de incertidumbre

US-EPA – Agencia de Protección Medioambiental de EEUU

UV – ultravioleta

Vis – visible

VP – presión de vapor

WHO – Organización Mundial de la Salud

WOS – *web of science*

WTC – World Trade Center

Resumen

El polvo ha demostrado ser en los últimos años una matriz idónea para la medida de la contaminación dado que sus características fisicoquímicas facilitan la disolución y absorción de las moléculas de los contaminantes sobre la superficie de las partículas que lo componen. Su alto contenido en materia orgánica hace que a los efectos de sensibilización que produce (asma, alergia) se le sumen los efectos tóxicos que los contaminantes orgánicos a él adheridos inducen en la salud humana al entrar en contacto con el organismo (neurotoxicidad, disrupción endocrina, carcinogénesis, entre otros). El actual modelo de desarrollo humano hace que la vida de las personas transcurra un gran porcentaje del día en ambientes de interior, viéndose estas expuestas por diferentes vías al *cóctel* de contaminantes que allí se acumulan, tanto en la fase gaseosa como en las partículas en suspensión y el polvo asentado.

El estado de la ciencia en cuanto a los fenómenos físicos que permiten caracterizar el reparto de los contaminantes entre las distintas fases en el interior avanza complementando observaciones empíricas de las constantes de reparto (históricamente se ha usado la de octanol-agua, pero actualmente la de octanol-aire cobra interés y fuerza explicativa) con cálculos que predicen las concentraciones en una fase respecto de otra, para una población de estudio dada. Pese a la inmensa mayoría de contaminantes existentes en el interior y su diversidad de propiedades fisicoquímicas, se observan patrones que permiten predecir con cierta precisión el comportamiento de los contaminantes en función del tipo de ambiente, de actividad humana predominante y de la variable espaciotemporal. Las décadas de estudios sobre la presencia de contaminantes orgánicos en el polvo permiten deducir dichas tendencias sobre la producción, transporte, acumulación y degradación de los mismos.

La presente tesis desarrolla métodos instrumentales de análisis cuantitativo para abordar la medida de los niveles de contaminantes orgánicos empleando polvo depositado en ambientes de interior como matriz, y realizando una evaluación de la exposición y del riesgo empleando datos empíricos y cálculos teóricos.

Dada la precisión requerida para realizar un análisis químico cuantitativo es habitual en la bibliografía encontrar estudios que abordan la extracción y el análisis instrumental de una única familia de contaminantes. En esta Tesis se propone una metodología más general que, si bien no es nueva, no se ha aplicado al polvo con frecuencia y permite la detección de múltiples familias de compuestos químicos en dicha matriz, dibujando una imagen más completa del perfil de contaminación existente en los edificios que frecuentamos. El método multiresiduo desarrollado en el artículo 1 bebe de los trabajos previos consultados en la amplia bibliografía existente y de la aplicación del diseño de experimentos para seleccionar las condiciones más apropiadas necesarias para un método con compuestos químicos tan diferentes entre sí. La idea general es conseguir un método de análisis que proporcione valores representativos de los niveles de contaminantes en el polvo y que permita comparar diferentes espacios a lo largo y ancho de ambientes tan dispares como Barcelona, una gran ciudad mediterránea que se caracteriza por su *apertura* al resto de Europa y que está dominada por el sector turístico e industrial (artículo 2), y el noreste de la Amazonía ecuatoriana, una región más rural afectada mayoritariamente por la actividad petrolera y en la que predomina el sector agrícola parcelario (artículo 3).

Los niveles de contaminantes encontrados para las familias estudiadas ilustran los usos actuales e históricos de plásticos, retardantes de llama y pesticidas en uno y otro lugar, y permiten explicar ciertos patrones

encontrados para la acumulación de nicotina y los hidrocarburos aromáticos policíclicos, productos de combustión tanto natural como antropogénica. Los niveles de contaminantes medidos en el polvo permiten realizar aproximaciones teóricas para caracterizar la exposición humana a los mismos y el riesgo para la salud que de ella deriva a través de la ingestión y la absorción dérmica. Para ello, se emplean dosis de referencia y el cálculo del riesgo acumulado de cáncer.

Por último, y dadas las múltiples vías de exposición al polvo, en el artículo 4 se aborda la puesta a punto de una técnica de muestreo nuevo que permite el monitoreo de contaminantes orgánicos en el interior de la nariz. El análisis de los lavados nasales presentado en esta Tesis permite de un modo rápido y no invasivo la evaluación de la incorporación (“intake”) de compuestos químicos en el cuerpo humano a través de la inhalación. Las medidas obtenidas permiten establecer correlaciones entre aquellos compuestos que se encuentran en mayores cantidades en el polvo y en la nariz, sugiriéndose una fuerte influencia de los niveles de contaminación existentes en el polvo sobre los compuestos químicos que se detectan en las fosas nasales. El hábito fumador también queda retratado al detectarse mayores niveles de nicotina en aquellas personas que consumen tabaco habitualmente.

En conjunto, la presente Tesis trata de trazar una línea que conecte la química analítica ambiental con otras disciplinas como la ciencia de la exposición o la epidemiología ambientales. Se trata de poner al servicio de otras áreas del conocimiento y colectivos de la población el desarrollo de métodos químicos analíticos para ampliar el entendimiento de la acumulación de los contaminantes en el polvo y la exposición y enfermedad humanas que derivan de ella.

1. Introducción

1.1. El polvo como matriz de estudio

Dada la cantidad de tiempo que hoy día las personas pasan en el interior de edificios la exposición a contaminantes en este tipo de ambientes es un factor que puede afectar a la salud de las personas [1]. El análisis de los contaminantes químicos en interiores comenzó durante los años sesenta, cuando aparecieron varios trabajos sobre los fumadores pasivos y la relación entre la composición química del interior y el exterior de los edificios [2, 3]. Ya en los setenta, Fanger publicó su libro *Thermal Comfort*, en el que aludía al gran porcentaje de tiempo que las personas pasan dentro de ambientes artificiales [4]. Ciertamente, y según estadísticas nacionales de Canadá y EE.UU, la población pasa hasta un 90% del tiempo en ambientes de interior, sean estos la casa, el trabajo, medios de transporte, etc. [5, 6].

En 1979, la Organización Mundial de la Salud (OMS, WHO, "World Health Organization") hizo su primer comunicado relacionando posibles efectos adversos sobre la salud debido a la contaminación en el interior de edificios. Entre 1979 y 1985 se llevó a cabo uno de los primeros estudios sobre exposición humana a contaminantes en aire y agua potable, y más adelante, en los 90, se incluyeron otras matrices como el polvo de casas. La Agencia de Protección Medioambiental estadounidense (US-EPA, "United States Environmental Protection Agency") y el Centro de Control de Enfermedades (CDC, "Centers for Disease Control and prevention") han calificado la contaminación en ambientes interiores como "riesgo de alta prioridad" para la salud humana [7, 8]. Hoy día, la mejora de la llamada "eficiencia energética" de los edificios genera espacios de interior que, buscando la comodidad y el ahorro, son más herméticos y por ende

acumulan más contaminación [9]. Algunos hitos de la historia de este campo se incluyen en la figura 1.

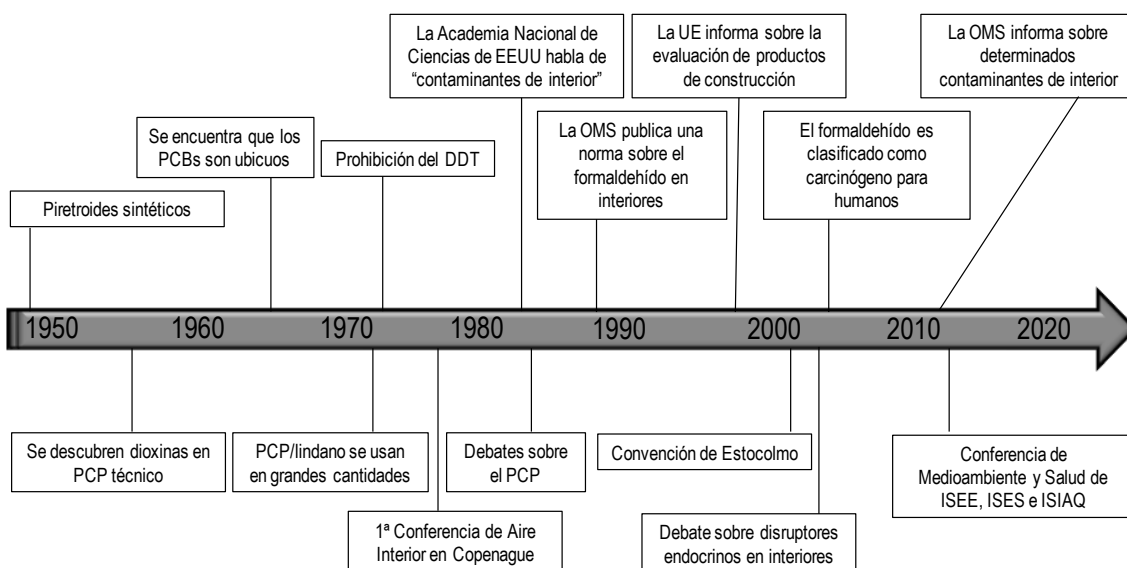


Figura 1. Hitos concernientes al estudio de la contaminación *indoor* desde 1945. Modificado de *Assessing Human Exposure to Organic Pollutants in the Indoor Environment* [10].

El estudio de los niveles de contaminantes en ambientes de interior se ha llevado a cabo tradicionalmente mediante matrices como el aire y la materia particulada, aunque también se han muestreado la sangre, orina o cabello de las personas expuestas a estos ambientes para obtener información cualitativa o cuantitativa [11]. En los últimos años, el polvo se ha convertido en un indicador excelente de la polución ambiental por la carga de contaminantes que se acumulan en él por deposición y adsorción [12]. En concreto, los contaminantes orgánicos detectados en el polvo asentado en ambientes de interior (PAI) alcanzan concentraciones mucho más elevadas que en el polvo recogidos en ambientes exteriores (PAE) [13] y su uso como matriz analítica se ha extendido ampliamente en la literatura científica.

Prueba de esto es el número creciente de estudios que desde la década de los 60 se han llevado a cabo en el campo de “indoor dust” (Figura 2).

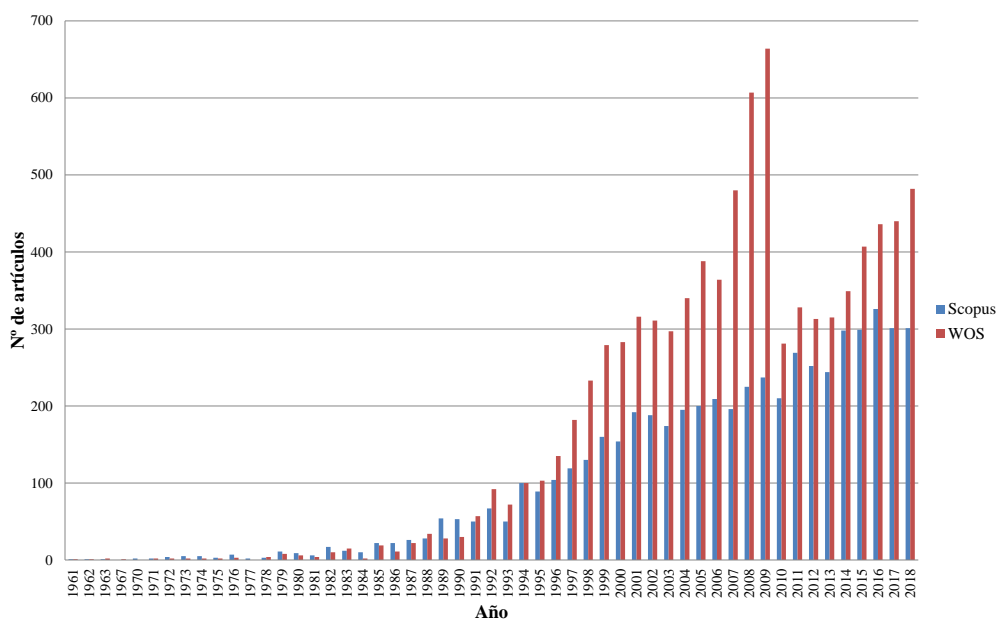


Figura 2. Número de estudios con las palabras clave “indoor dust” clasificados por año de publicación en los motores de búsqueda de publicaciones científicas Scopus y Web of Science (WOS).

La relación entre los ambientes de interior y exterior es estrecha e insoluble hasta el punto de que no puede entenderse el primero sin el segundo debido al transporte de materia en ambos sentidos; estudios epidemiológicos y de salud indican una clara relación entre estadísticas de mortalidad y niveles incrementados de partículas en el exterior [14].

La acumulación y distribución de contaminantes en el PAI se debe principalmente a dos motivos. Por un lado, la propia composición del polvo, cuyo contenido en materia orgánica (desde un pequeño porcentaje hasta su casi totalidad) facilita la adsorción o disolución de las moléculas de contaminantes en la superficie de las partículas [12]; por otro lado, la ausencia de condiciones meteorológicas extremas en el interior, que ralentizan la degradación química o biológica (por efecto de la radiación

solar, humedad o microorganismos presentes en el suelo) y la resuspensión y dispersión de los contaminantes adheridos a las partículas de polvo por el viento [5]. La composición del PAI es compleja y comprende residuos biológicos de piel, cabello, ácaros, heces y restos de otros insectos, así como fibras procedentes de tejidos y emisiones procedentes de tratamientos químicos en muebles y de fuentes de combustión como calefacciones, cocinas y tabaco [12]. Además, en el interior también influyen factores como la deposición directa desde los mismos elementos productores de las partículas (muebles, animales, etc.), la resuspensión (movimiento, limpieza, etc.) y la infiltración desde el exterior. Esta última aporta polen, partículas de suelo, emisiones de combustiones volcánicas y de biomasa y fuentes de origen antrópico (combustiones de madera, combustibles fósiles, quema de residuos y diversos procesos industriales) [5].

De este modo, el polvo actúa con un muestreador pasivo de la contaminación ambiental y su composición está fuertemente condicionada por la variable espacial y temporal [15], hasta el punto de que pueden observarse diferentes patrones dentro de un mismo edificio e incluso dentro de la misma estancia [16]. La caracterización del polvo pasa por su composición física (densidad, tamaño de partícula, homogeneidad, etc.) y química (porcentaje de materia orgánica e inorgánica, concentraciones y perfiles de elementos químicos y contaminantes orgánicos) [12].

La composición física y química del polvo y su tamaño de partícula confieren a cada muestra un distintivo o huella de su origen (*source signature*) que, si bien no tiene por qué ser único y exclusivo de dicha muestra, sí puede ayudar a dilucidar su procedencia. Algunos de estos distintivos son la distribución del tamaño de la fase particulada y ratios específicos de compuestos, elementos o isótopos. El origen es raramente atribuible a una única fuente ya que la mezcla de contaminantes existente en el aire y la fase

particulada en suspensión sufre un continuo cambio debido a la contribución de diferentes emisiones y a la acumulación en diferentes lugares que actúan como depósito [12]. A continuación se exponen por ser de relevancia para la presente Tesis.

1.1.1. Distribución del tamaño de partícula

El tamaño de partícula es el principal factor que influye en la movilidad del polvo y en su composición, si bien otros factores reseñables que ayudan a caracterizarlo son el proceso que genera dichas partículas y su facilidad para entrar en el tracto respiratorio humano. En la figura 3 se aprecia la diferencia en la magnitud (μm) de las partículas en función de su origen.

No se han encontrado patrones generales que expliquen de antemano la distribución en porcentaje del tamaño de partícula del polvo, sino que más bien se trata de una cuestión vinculada con el lugar en el que se genera, con influencia tanto del exterior como del interior (puede establecerse que aquellas partículas de más de 30 μm son sedimentos resuspendidos y depositados como polvo, mientras que las de menos de 30 μm representan aproximadamente el 10% del polvo total) [17]. En cualquier caso, es útil diferenciarlas en función del tamaño entre partículas aéreas y polvo depositado ("settled dust"). Unas y otras se reparten en forma de aerosol (partículas ultrafinas suspendidas homogéneamente en el aire y que no llegan a depositarse) y las que se asientan por gravedad.

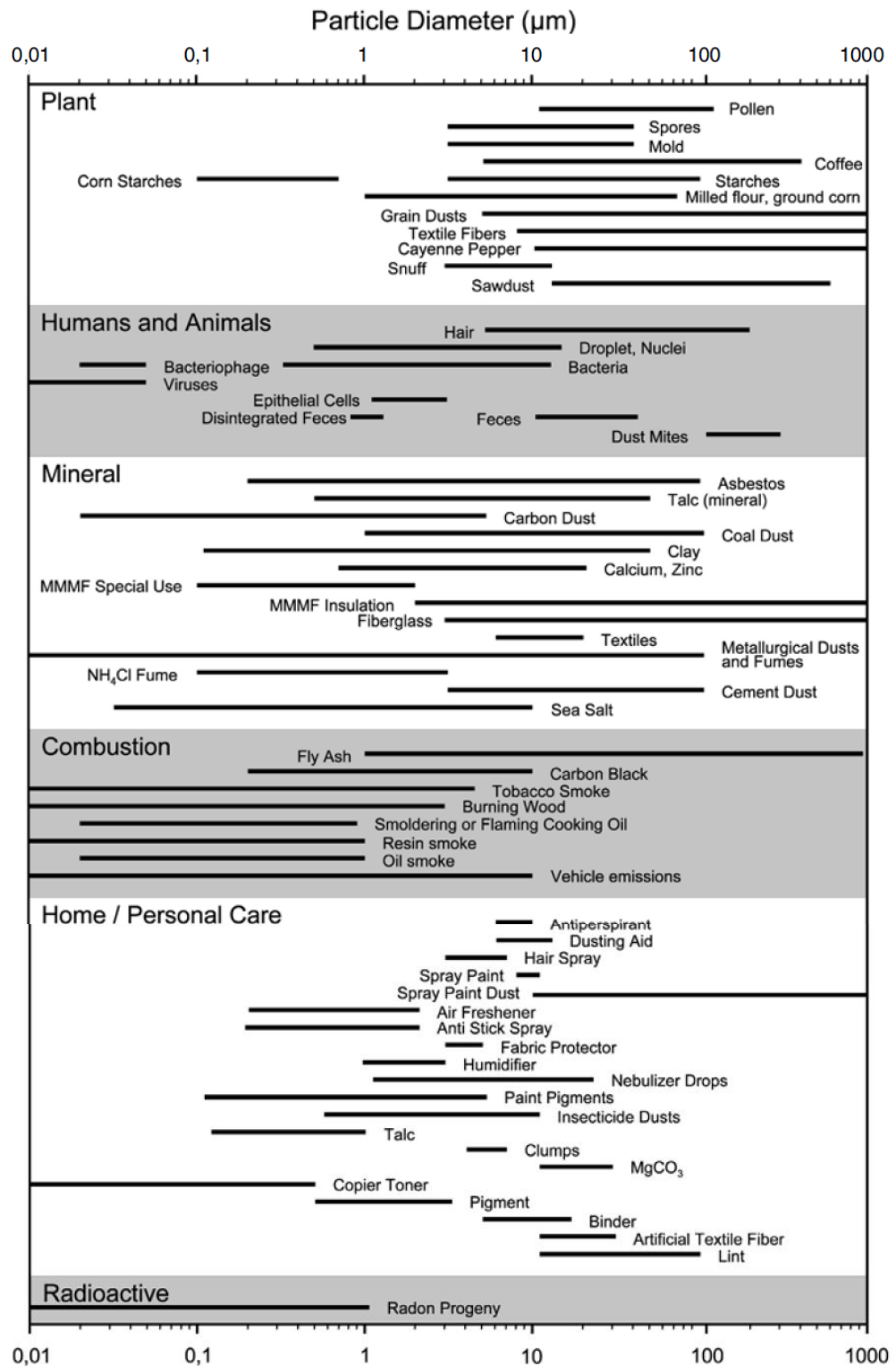


Figura 3. Distribución de tamaño de partículas aéreas en ambientes de interior.
Fuente: Morawska L, Salthammer L: *Indoor Environment: Airborne Particles and Settled Dust*: Wiley-VCH, Weinheim; 2003 [12].

El criterio más intuitivo para clasificar las partículas es aquel que las separa atendiendo a su origen: partículas finas y ultrafinas, originadas en procesos de combustión, de conversión gas-partícula, nucleación o fotoquímicos; partículas gruesas, originadas en procesos mecánicos. Si bien la elección de la frontera entre unas y otras es arbitraria, suele establecerse en la materia particulada $PM_{2,5}$, cuyos rangos de diámetros aerodinámicos son los siguientes [12]:

- Partículas gruesas: mayores de $2,5 \mu m$.
- Partículas finas: menores de $2,5 \mu m$.
- Partículas ultrafinas: menores de $0,1 \mu m$.

En este punto cabe hacer una mención especial a esta materia particulada submicrométrica, que se suele clasificar como PM_{10} ($<10 \mu m$), $PM_{2,5}$ ($<2,5 \mu m$) y PM_1 ($<1 \mu m$) y se considera un buen índice medidor de la polución del aire [18] empleable tanto en ambientes de exterior como de interior, desde estaciones urbanas de análisis químico del aire hasta estaciones subterráneas de metro [19]. Además, las diferentes fracciones de PM están asociadas a efectos biológicos adversos tales como respuestas inflamatorias aumentadas, daño oxidativo [20], citotoxicidad y mutagenicidad [21].

Además de los efectos concretos sobre la salud, la presencia de partículas tanto en el rango de la PM como de diámetros mayores ha demostrado ser un factor decisivo que incrementa el flujo de compuestos orgánicos semivolátiles (SVOCs, "semivolatile organic compounds") entre la fase condensada y la gaseosa, facilitando y aumentando así tanto su ingestión como su inhalación: las partículas captan por adsorción a las moléculas de la fase gaseosa y permiten así que otras nuevas moléculas se liberen desde los plásticos y otros elementos como muebles y pinturas y ocupen su lugar [22, 23].

Existe también relación entre el tamaño de partícula y la composición del polvo: conforme se reduce el primero, la homogeneidad de la fracción restante aumenta. Esto es debido a la eliminación del material más grueso (>2mm) y de los granos de sílice (63-2,000 μm), quedando básicamente la fracción más abundante de materia orgánica (<63 μm). En la figura 4 puede observarse esta diferenciación al pasar el polvo por el tamiz correspondiente. Diversos estudios muestran cómo la selección del tamiz condiciona en buena parte el resultado analítico y la aplicabilidad de los resultados, ya que tanto la abundancia de los compuestos orgánicos [24, 25] como las potenciales vías de exposición humana [26] varían de un modo muy marcado de una fracción de tamaño a otra (la disminución del tamaño de partícula hace que aumente el área específica de adsorción y con ella la concentración de los contaminantes adsorbidos superficialmente).

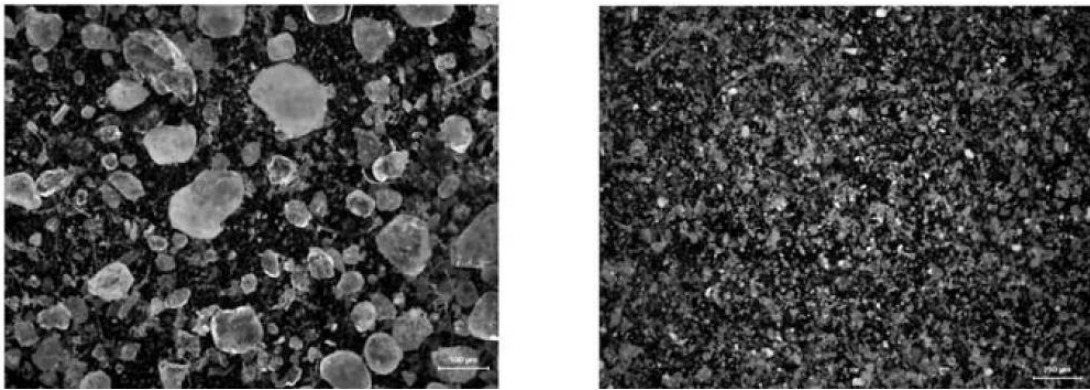


Figure 4. Imágenes microscópicas de diferentes fracciones de polvo de interior: 63 μm -2mm (izquierda) y <63 μm (derecha). Fuente: *Morawska L, Salthammer L: Indoor Environment: Airborne Particles and Settled Dust: Wiley-VCH, Weinheim; 2003* [12].

Por ello, la selección de la fracción de partícula es importante de cara a las implicaciones para la exposición (el tamaño de partícula condiciona la adherencia a las manos o la penetración en el sistema respiratorio, por ejemplo) [6]. En concreto, el análisis de contaminantes orgánicos suele hacerse tras eliminar las partículas mayores de 100-150 μm [27] para obtener la fracción más fina y rica en materia orgánica a la que se adhieren en mayor proporción. Esta especificidad hace necesario definir y utilizar una metodología que aporte reproducibilidad y repetitividad al proceso de muestreo.

1.1.2. Ratios específicos de compuestos o elementos químicos

Un ejemplo extendido de *huella de origen* en química ambiental son los ratios de compuestos. Dado que estos ratios caracterizan no sólo la variabilidad *intrafuente*, sino también la similitud *interfuente*, el análisis de los ratios de diagnóstico pasa, idealmente, por la identificación del ratio característico de cada fuente de contaminación en el área investigada [28]. Además, para poder aplicar el uso de ratios han de hacerse una serie de asunciones, como que cada fuente está relacionada con proporciones relativas únicas de los compuestos, y que estas se conservan entre emisión y emisión) [29].

En concreto, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y sus diversos orígenes potenciales han sido estudiados utilizando esta herramienta, que permite diferenciar los hidrocarburos derivados del procesado del petróleo crudo, los que son producto de la quema de combustibles fósiles y de la combustión de biomasa y carbón [28]. El uso de estos ratios es aplicable al análisis de PAHs en polvo, pues entre la fase gas y la particulada existe un equilibrio de partición [30] dependiente además de la temperatura, y por tanto de la estación del año en que se da [31].

1.2. Compuestos estudiados

El enorme número de contaminantes orgánicos que la actividad humana genera han llevado en los últimos años a demostrar dos hipótesis. Por un lado, la actividad humana aumenta la producción de compuestos orgánicos y con ello la contaminación y degradación del medioambiente; por otro, y ligada con la anterior, esta contaminación del medio implica una exposición a dichos compuestos a través de diversas rutas como la inhalación, ingestión y absorción dérmica. Estos hechos han sido probados a través de estudios de biomonitorio que detectan la presencia de numerosos contaminantes y sus metabolitos en animales y humanos en concentraciones anormalmente altas que indican exposición crónica y aguda derivada de episodios de contaminación normalmente relacionados con la cercanía a la fuente de contaminación y escapes en complejos industriales [32]. A título de curiosidad, hay que reseñar que muchos de los SVOCs que hoy día se encuentran de manera frecuente en ambientes de interior eran inexistentes hace cincuenta años [33].

Las interacciones moleculares y bioquímicas (adsorción, entrada en vías metabólicas y de degradación) y los efectos tóxicos no pueden ser predichos ni conocidos en su totalidad en una mezcla y por ello se recomiendan enfoques más pragmáticos y multicomponente para la evaluación del riesgo. Lo mismo sucede con el análisis químico, para el cual se considera importante desarrollar metodologías multiresiduo que abarquen un número elevado de compuestos químicos, a poder ser de diferentes familias, utilizando un único método de extracción (preparación de muestra, extracción y “*clean-up*”) y un análisis instrumental simultáneo y de alta sensibilidad [34, 35].

Pero, ¿cómo abordar la selección de aquellos compuestos prioritarios para el estudio? Parece lógico suponer que el enfoque del problema ha de orientarse hacia el análisis de los contaminantes que tienen mayor impacto medioambiental y sobre la salud. Así, la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC, “International Agency for Research on Cancer”) emite monografías que contienen toda la información recabada, en este caso, sobre la evidencia carcinogénica de distintos contaminantes y que les asignan un grado de prioridad sobre esa base: todo tipo de sustancia cuyo uso, abuso o producción está generalizada o en crecimiento se incluye en estas listas, que contienen desde PAHs hasta agentes biológicos, pasando por el café, el cannabis y hábitos como el sedentarismo y la inactividad física [36]. Esta lista es, sin embargo, excesivamente amplia, y conviene reducirla si se desea enfrentar la problemática de la contaminación en ambientes de interior de un modo realista. Algunos trabajos de revisión bibliográfica [32, 37] arrojan información más clara sobre aquellos compuestos que se encuentran en el polvo con más frecuencia y en mayores cantidades y los incluyen en una lista más modesta en función de varios criterios:

1. *Criterio de contaminación del polvo.* Aquellos contaminantes que aparecen en mayores cantidades, en el mayor número de estudios (con el mayor número de muestras) y en el mayor número de localizaciones (su presencia varía en función de su producción y la legislación de cada lugar).

2. *Criterio de toxicidad.* Se clasifica a los compuestos en función de si tienen o no valores de referencia de toxicidad y se genera una puntuación que los sitúa en el *ranking* usando dichos valores y las concentraciones encontradas.

La clasificación que se crea en este tipo de estudio permite tener una visión amplia de la contaminación que se da en el PAI. Bonvallot et al. (2010) colocan en la parte alta de esta lista a los compuestos organoclorados

(pesticidas, por ejemplo), organofosforados, perfluorados, ftalatos, polibromodifeniléteres y sus sustitutos, PAHs, PCBs, dioxinas, furanos y PCBs similares a dioxinas (PCB-DL), entre otros [37]. Estas consideraciones confieren relevancia al desarrollo del método no sólo por el servicio que presta a nivel científico (mejorar el conocimiento sobre la presencia y efectos de los contaminantes sobre la salud, afinar la evaluación del riesgo acumulado), sino también a nivel técnico y económico, pues facilitan el análisis de mayor número de muestras dentro del marco de programas de monitoreo ambiental o estudios a gran escala [35].

En esta tesis se decidió utilizar este enfoque sistemático y por ello se seleccionaron varias familias de contaminantes orgánicos en función de su importancia por los efectos sobre la salud humana: alergia, asma y otras sensibilizaciones, neurotoxicidad, reprotoxicidad, disrupción endocrina y carcinogenicidad.

Los contaminantes orgánicos elegidos pertenecen a los llamados compuestos orgánicos semivolátiles (SVOCs). Se caracterizan por estar presentes tanto en la fase gaseosa como en la condensada y, en general, se engloban en este grupo aquellos compuestos orgánicos con presiones de vapor entre 10⁴ y 10¹⁴ atm. Estas presiones se corresponden con un índice de saturación de la mezcla (“saturated mixing ratio”) de entre 0.1 partes por trillón (ppt) y 100 partes por millón (ppm). Este índice puede entenderse como el concepto de “humedad ambiental” pero aplicado a otros compuestos diferentes al agua [38].

El conjunto de contaminantes orgánicos seleccionados para llevar a cabo el trabajo se resume a continuación junto a algunas de sus propiedades fisicoquímicas más relevantes que predicen su existencia en el PAI (partición entre las distintas fases y transporte en el PAI) e información de efectos tóxicos sobre la salud (tabla 1).

Tabla 1. Compuestos estudiados y principales parámetros fisicoquímicos. Número CAS, masa molecular (g mol^{-1}), solubilidad en agua (mg L^{-1}), $\log K_{ow}$, $\log K_{oa}$, presión de vapor (VP, mm Hg a 25°C) y punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$).

Compuesto	CAS ^a	MW (g mol^{-1})	Solubilidad (mg L^{-1})	$\log K_{ow}$	$\log K_{oa}$	VP (mm Hg at 25°C)	Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	
Plastificantes	DMP	131-11-3	194,186	4,000	1,6	6,69 ^b	3,08E-03	5,5
	DEP	84-74-2	222,24	1,080	2,47	7,02 ^c	2,10E-03	-40,5
	DiBP	84-69-5	278,348	6,20	4,11	8,41 ^c	4,76E-05	-37,0
	DBP	84-74-2	278,348	11,2	4,5	8,63 ^c	2,01E-05	-35,0
	BBzP	85-68-7	312,365	2,69	4,73	9,02 ^c	8,25E-06	-35,0
	DEHP	117-81-7	390,564	0,27	7,6	12,56 ^c	1,42E-07	-55,0
	BPA	80-05-7	228,291	300	3,32	12,70 ^d	4,00E-08	153,0
	OP	108-95-2	206,329	3,10 ^e	5,50 ^e	10,0 ^e	1,40E-03 ^e	44,5
	NP	25154-52-3	220,356	4,90	5,77	9,97 ^f	0,81E-03 ^s	42,0
PAHs	Nap [*]	91-20-3	128,174	31,0	3,30	5,19	8,50E-02	80,2
	Ace	83-32-9	154,212	3,90	3,92	6,31	2,20E-03	93,0
	Acy	208-96-8	152,196	3,93	3,94	6,34 ^h	4,80E-03	92,5
	Flu	86-73-7	166,223	1,69	4,18	6,79	6,00E-04	114,8
	Phe	85-01-8	178,234	1,10	4,46	7,57	1,21E-04	99,2
	Ant	120-12-7	178,234	1,29	4,45	7,55	6,53E-06	215,0
	Flt	206-44-0	202,256	2,00E-01	5,16	8,88	9,22E-06	110,2
	Pyr	129-00-0	202,256	1,35E-01	4,88	8,80	4,50E-06	151,2
	B(a)A	56-55-3	228,294	9,40E-03	5,76	10,28 ^h	2,10E-07	162,0
	Cry	218-01-9	228,294	2,00E-03	5,81	10,30 ^h	6,23E-09	258,2
	B(b)F	205-99-2	252,316	1,50E-03	5,78	11,34 ^h	5,00E-07	168,4
	B(k)F	207-08-9	252,316	8,00E-04	6,11	11,37 ^h	9,65E-10	217,0
	B(a)P	50-32-8	252,316	1,62E-03	6,13	11,56 ^h	5,49E-09	176,5
	IP	53-70-3	276,338	1,66E-03	6,75	12,59 ^h	9,55E-10	269,5
	DB(ah)A	193-39-5	278,354	1,90E-04	6,70	12,43 ^h	1,25E-10	163,6
B(ghi)P	191-24-2	276,338	2,60E-04	6,63	12,55 ^h	1,00E-10	278,3	

Tabla 1 (cont.)	Comp.	CAS ^a	MW (g mol ⁻¹)	Solub. (mg L ⁻¹)	LogK _{ow}	LogK _{oa}	VP (mm Hg at 25°C)	Meltin g point (°C)
OPFRs	TCEP	115-96-8	285,482	7,00	1,44	7,98 ^j	6,13E-02	-55,0
	TDCPP	13674-87-8	430,889	7,00	3,65	10,6 ^j	2,98E-07	27,0
	TPhP	115-86-6	326,288	1,90	4,70	10,9 ^j	1,12E-05	48-50
	TBOEP	78-51-3	398,477	1,10	3,75	11,6 ^j	1,23E-06	-70,0
	EHDPhP	1241-94-7	362,406	6,60E-02	6,30	11,2 ^j	5,00E-05	-
	TEHP	78-42-2	434,642	6,00E-01	9,49	11,9 ^j	8,25E-08	-74,0
	p,p,p-TCP	563-04-2	368,369	3,00E-01	6,34	12,3 ^j	1,10E-07	77,5
	o,o,o-TCP	78-30-8	368,369	3,00E-01	6,34	12,3 ^j	1,10E-07	77,5
	o,m,p-TCP	1330-78-5	368,369	3,00E-01	6,34	12,3 ^j	1,10E-07	77,5
Alcaloide	Nicotina	54-11-5	162,236	1,00E+06	1,17	8,08 ^k	3,80E-02	-79,0
PCBs	PCB 28	7012-37-5	257,538	3,41E-01	5,67 ^l	8,09	1,95E-04	-
	PCB 52	35693-99-3	291,98	8,61E-02	5,84 ^l	8,62	8,45E-06	-
	PCB 101	37680-73-2	326,422	1,34E-02	6,38 ^l	9,51	1,4-3,5E-08	-
	PCB 118	31508-00-6	326,422	7,13E-03	6,74 ^l	10,0	1,2E-08	-
	PCB 138	35065-28-2	360,864	2,36E-03	6,83 ^l	10,5	5,2E-09	78,5-80,0
	PCB 153	35065-27-1	360,864	1,28E-03	6,92 ^l	10,4	1,9E-09 to 6,9E-08	103-104
	PCB 180	35065-29-3	395,306	2,84E-04	7,36 ^l	11,3	1,3E-09 ^m	109-110

Tabla 1 (cont.)	Compuesto	CAS ^a	MW (g mol ⁻¹)	Solubilidad (mg L ⁻¹)	LogK _{ow}	LogK _{oa}	VP (mm Hg at 25°C)	Melting point (°C)
Pesticidas	HCBD	87-68-3	260,744	3,20	4,78	5,16 ⁿ	0,22	-21,0
	HCB	118-74-1	284,766	4,70E-03	5,73	7,38 ^o	1,72E-05	228,8
	α-HCH	319-84-6	290,814	4,044	4,14	7,61 ^o	5,06E-04	112,5
	β-HCH	319-85-7	290,814	4,044	4,14	8,87 ^o	5,06E-04	112,5
	γ-HCH (Lindane)	58-89-9	290,814	4,044	4,14	7,84 ^o	5,06E-04	112,5
	δ-HCH	319-86-8	290,814	4,044	4,14	8,84 ^p	5,06E-04	112,5
	Malathion	121-75-5	330,35	143,0	2,36	9,06 ^c	3,97E-05	3,85
	Chlorpyrifos	2921-88-2	350,575	0,39	4,96	8,88 ^c	2,02E-05	42,0
	Chlorphenvinfos	470-90-6	359,564	124	3,81	-	7,50E-06	-23/-19
	α-Endosulfan	959-98-8	406,904	1,487	3,83	8,64 ^p	1,25E-06	-
	β-Endosulfan	33213-65-9	406,904	1,487	3,83	-	1,25E-06	-
	2,4'-DDE	3424-82-6	318,018	0,073	6,00	-	6,20E-06	74-78 ^a
	4,4'-DDE	72-55-9	318,018	0,065	6,51	9,68	6,00E-06	89,0
	2,4'-DDD	53-19-0	320,034	0,090	5,87	-	1,94E-06	77,0
	4,4'-DDD	72-54-8	320,034	0,090	6,02	10,01	1,35E-06	109,5
	2,4'-DDT	*789-02-6	354,476	0,009	6,79	9,45 ^p	1,35E-06	76,0
	4,4'-DDT	50-29-3	354,476	0,0055	6,91	9,82	1,60E-07	108,5

* ^aNap=naftaleno, Ace=acenafteno, Acy=acenaftileno, Flu=fluoreno, Phe=fenantreno, Ant=antraceno, Flt=fluoranteno, Pyr=pireno, B(a)A=benzo[a]antraceno=1,2-benzantraceno, Cry=criseno, B(b)F=benzo[b]fluoranteno, B(k)F= benzo[k]fluoranteno, B(a)P= benzo[a]pireno, indeno(1,2,3-*cd*)pireno, DB(ah)A=dibenz[*a,h*]antraceno, B(ghi)P=benzo[*g,h,i*]perileno.

^aToda la información ha sido extraída de la base de datos químicos *PubChem* (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>) excepto las excepciones marcadas.

^b State of the science report on phthalate substance grouping short chain phthalate esters (DMP): https://www.ec.gc.ca/ese-ees/51624E94-EEDB-4748-B26A-3AE64DC83055/SoS_Phthalates%20%28Short-chain%29_EN.pdf

^cDodson et al. (2015) [39].

^dBinational summary report: BPA (Canada&USA): <https://binational.net/wp-content/uploads/2015/05/EN-BPA-Binational-Summary-Report-Final-Draft.pdf>

^eMinistry of the environment (Government of Japan): https://www.env.go.jp/en/chemi/chemicals/profile_erac/profile7/pf2-02.pdf

^fWeschler et al. (2010) [40].

§European Chemicals Agency (ECHA). *Support document for identification of NP, branched and linear*: <https://echa.europa.eu/documents/10162/3024c102-20c9-4973-8f4e-7fc1dd361e7d>

^hOdabasi et al. (2006) [41].

ⁱInformación de *PubChem* y Pantelaki y Voutsas (2019) [42].

^jWang et al. (2017) [43].

^kEPI Suite™ v4.0

^l*IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 107*. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Lyon (FR): International Agency for Research on Cancer; 2016. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK361688/>

^m*IARC monographs: PCBs*. Disponible en: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono107-001.pdf>

ⁿBase de datos químicos *ChemSpider*: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.6635.html>

^oXiao et al. (2004) [44].

^pShoeib y Harner (2002) [45].

^qToronto Research Chemicals: <https://www.trc-canada.com/product-detail/?D195200>

Pertenecen a 6 familias diferentes tanto en su química como en su utilización: **PAHs** (los 16 de caracterización prioritaria recomendados por la US-EPA), plastificantes (**ftalatos**) y monómeros (**alquilfenoles** y **BPA**), **PCBs**, **OPFRs** (los sustitutos de los PBDEs, polibromodifenil éteres), **pesticidas organoclorados** (DDTs, ya prohibidos, HCHs, HCB y HCBd), **organofosforados** (clorpirifos, clorfenvinfos, malatión, de uso actual), organosulfurados (endosulfan) y **nicotina** (ampliamente consumida a través del tabaco).

Las propiedades fisicoquímicas son de vital importancia a la hora de definir el tipo de muestreo, el método de extracción de los contaminantes de la matriz y la técnica usada para su detección y cuantificación. La tabla 1 recoge algunas de estas propiedades consideradas de mayor interés para la presente tesis. La masa molecular (MW, “molecular weight”, g mol⁻¹), mal llamada *peso molecular*, define en gran parte las características de volatilidad de cada compuesto, si bien no como se habitúa a pensar de forma general [46] (a mayor masa, menor volatilidad); la solubilidad en agua marca, junto con la constante de reparto octanol-agua (K_{ow}), la tendencia a acumularse en el medio acuático y

a bioacumularse; la presión de vapor (VP, “vapour pressure”) indica la facilidad del compuesto de emitir moléculas en estado gaseoso y es útil para definir su liberación espontánea desde los materiales que contienen al contaminante; el punto de fusión marca el paso del compuesto del estado sólido al líquido; por último, la constante de reparto octanol-aire (K_{oa}) se incluye debido al reciente cuestionamiento que se ha hecho sobre la aplicabilidad de K_{ow} en los modelos de bioacumulación para mamíferos (en general, animales que respiran aire directamente), ya que es la volatilidad la que rige la eliminación de los contaminantes hidrofóbicos mediante la respiración pulmonar [47] y no únicamente el intercambio lípido-agua. Conforme K_{oa} incrementa, la emisión octanol-aire decrece, y si la biotransformación es baja aquellos compuestos con mayor K_{oa} sufrirán bioacumulación en relación con lo esperado para los seres vivos con branquias, pese a ser su K_{ow} bajo¹. El octanol representa la fase hidrófoba, como un lípido o, para el caso, la partícula de polvo. Según Weschler y Nazaroff (2008), un valor de $\log K_{oa} > 10$ para un compuesto lo convierte en “sorbente moderado”, lo cual puede implicar persistencias de cientos o miles de horas en el interior, mientras que los llamados “sorbentes fuertes” ($\log K_{oa} > 12$) pueden persistir durante años [38].

A continuación se exponen y discuten de un modo breve las principales características de cada familia de compuestos: origen y usos, degradación y presencia, persistencia y degradación en el medio, exposición y toxicidad.

¹ Tesis doctoral presentada por Sara K. Moses para la obtención del grado de PhD con el título *Nutrient and contaminant dynamics in the marine food web of Kotzebue Sound (Alaska)*, 2010 (University of Alaska Fairbanks). Disponible en: https://scholarworks.alaska.edu/bitstream/handle/11122/9062/Moses_S_2010.pdf?sequence=1

1.2.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)

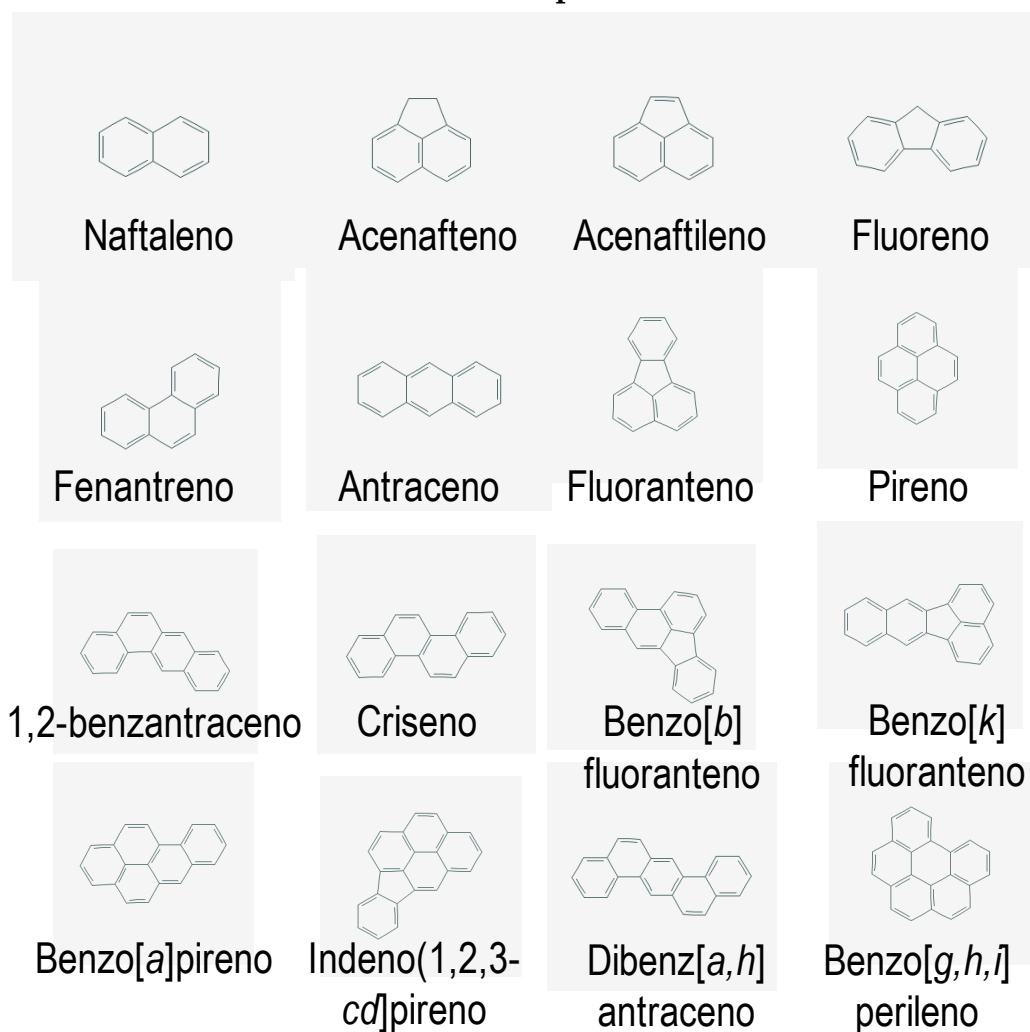


Figura 5. PAHs incluidos en el estudio.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, figura 5) son una familia con un gran número de compuestos formados por al menos dos anillos aromáticos hidrocarbonados fusionados en disposiciones planares, angulares o en forma de aglomerados. Son compuestos orgánicos incoloros, blancos o de color amarillo pálido que desde mitad del pasado siglo se han convertido en un importante foco de atención por sus emisión y efectos sobre la salud [48]. El proceso de combustión que origina los PAHs se clasifica en antropogénico (origen en combustiones naturales y de la actividad humana, proporciona PAHs pesados de 4 o más anillos aromáticos), petrogénico (debido a la

actividad humana de extracción de recursos fósiles como el petróleo y derrames) o diagénico (originado desde precursores biogénicos) [49]. Los PAHs se producen en diferentes procesos de combustión incompleta (carbón, petróleo, aceite, madera). Su asociación con los aerosoles es una de las principales causas que podría explicar el carácter nocivo de estos al ser incorporados al cuerpo humano [50]. Existen también fuentes naturales de PAHs que pueden afectar significativamente a las emisiones totales si proceden de surgencias espontáneas (incendios forestales, actividad volcánica, filtraciones de depósitos de petróleo o carbón) [48].

El proceso de formación de los PAHs hasta formar el hollín, un aglomerado amorfo de carbono, ha sido discutido por Richter y Howard (2000) y se incluye en la figura 6.

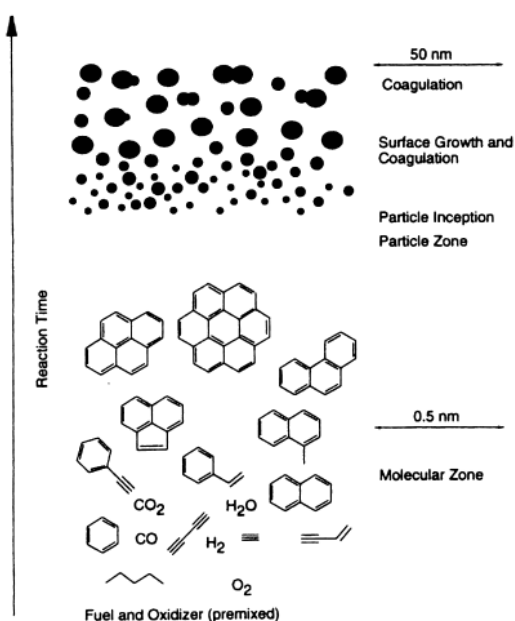


Figura 6. Bosquejo de la formación del hollín desde el combustible y los primeros productos de combustión. Extraído de Richter y Howard (2000) [50].

A grandes rasgos, los primeros anillos aislados de benceno (formados con mayor facilidad si el combustible es aromático frente a si es alifático) sufren

reacciones de adición radicalaria junto con grupos de dos y tres carbonos (como el acetileno) y entre las propias especies de PAHs recién formadas, que también se recombinan a través de mecanismos que envuelven especies radicales [50]. La aparición de nuevas moléculas de PAHs pesados hace posible su nucleación y agregación en la fase gas, comenzándose a formar partículas que coagulan por colisiones y generan el hollín. Por último, estas partículas sufren el proceso de carbonización mediante el cual pasan a perder su amorfismo y alcanzan una estructura grafitica [50].

En paralelo a la agregación de PAHs para dar hollín, también existe su acumulación sin cambios químicos ni físicos. Un mayor grado de anillos aromáticos confiere a la especie de PAH una mayor hidrofobicidad y, con ello, una mayor capacidad de acumulación en suelos, sedimentos y tejidos biológicos (este hecho está apoyado también por su menor presión de vapor y su alto coeficiente de partición octanol-agua, K_{ow}) [5, 48]. Esta tendencia a la adsorción en material particulado hace que los PAHs se acumulen también en el PAI y, debido a la gran cantidad de fuentes de contaminación tanto en ambientes exteriores como interiores, la potencial exposición humana a esta familia de compuestos es muy elevada [51]. Diversos estudios indican que el sector más afectado por esta contaminación de interior es el infantil, siendo la ingestión vía dieta y la ingestión a través del polvo las rutas de exposición más significativas [52]. Algunos de los estudios incluidos en la tabla 9 mostrando los niveles de se muestran en la figura 7.

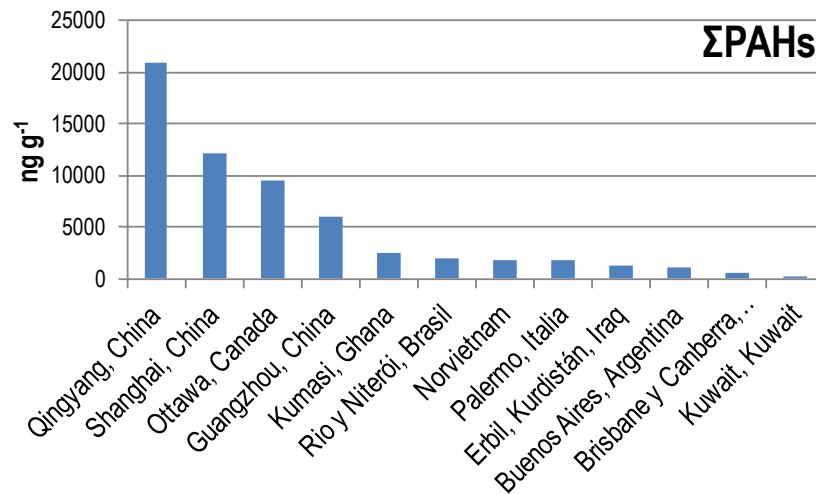


Figura. 7. ΣPAHs encontrados en polvo en la bibliografía consultada.

La evaluación de la toxicidad de los PAHs se ha focalizado desde 1976 en los llamados 16 PAHs prioritarios, recogidos en una lista elaborada por la US-EPA. Las ventajas de “simplificar” una familia tan compleja y vasta en sólo 16 compuestos han facilitado el conocimiento de los modos de actuación, la persistencia de los PAHs en el medio (agua, alimentos, sedimentos, aire, etc.) y su influencia sobre los seres vivos (bioacumulación, efectos tóxicos, etc.) [53]. Además, el esfuerzo realizado por implementar métodos para su análisis hizo avanzar a la ciencia de la separación, pues hasta conseguir una buena resolución cromatográfica de los 16 se desarrollaron mejores fases (GC y LC) y se comprendieron mejor los mecanismos de separación.

Diversos estudios han mostrado cómo la exposición ocupacional y prolongada a los hidrocarburos que se emiten en zonas industriales tales como las de refinado de petróleo o bien durante el día a día está relacionada con tumores [54], trastornos en la sangre [55], problemas reproductivos [56], nefrotoxicidad [57, 58], crecimiento reducido [59] y anormalidades morfológicas [60]. La IARC ha catalogado los 16 PAHs en función de su mutagenicidad y carcinogenicidad, tal y como muestra la tabla 2.

Tabla 2. Mutagenicidad y carcinogenicidad de los 16 PAHs prioritarios. Elaborado desde *Polycyclic aromatic hydrocarbons Factsheet*, 4th edition. Donata Lerda, JRC European Commission, 2011, y Maertens et al. (2004) [5]. Clasificación de la IARC: 1, carcinógeno para humanos; 2A, probable carcinógeno para humanos; 2B, posible carcinógeno para humanos; 3, evidencia inadecuada o insuficiente de carcinogénesis en experimentación animal. Clasificación de US-EPA (IRIS): A, carcinógeno humano; B1, probable carcinógeno humano (datos limitados); B2, probable carcinógeno humano (en base a experimentación animal); C, posible carcinógeno humano; D, no clasificable como carcinógeno humano (información inadecuada o sin evidencia); E, no carcinogénico. Basándose en información de la IARC, la base de datos de actividad genética (GAP2000) y el Programa Nacional de Toxicología: 0, sin evidencia de mutagenicidad; 1, mutagénico en células bacterianas y/o hongos/levaduras *in vitro*; 2, mutagénico en células vegetales o animales *in vitro*; 3, mutagénico en *Drosophila melanogaster* para el test de mutación somática y recombinación, y/o test de ligadura recesiva al sexo, y/o ensayos en roedores transgénicos, y/o el test de letalidad en roedores.

PAH	IARC Group ^a	Carcinogenicidad (IRIS)	Mutagenicidad	Tóxico bajo CEPA 11
Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	2A	B2	1, 2	Sin evaluar
Benzo[<i>a</i>]pyrene	1	B2	1, 2, 3	Sin evaluar
1,2-benzanthracene	2B	B2	1, 2, 3	Sin evaluar
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	2B	B2	1	Sí
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	2B	B2	1	Sí
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	2B			
Anthracene	3	D	1	
Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	3	D	1	Sin evaluar
Chrysene	2B	B2	1, 2	Sin evaluar
Acenaphthene	3	Not assessed	0	Sin evaluar
Acenaphthylene	N.A. ^b	D	Sin datos	Sin evaluar
Fluoranthene	3	D	1, 2	Sin evaluar
Fluorene	3	D	0	Sin evaluar
Naphthalene	2B	D	2	Sin evaluar
Phenanthrene	3	D	1, 2	Sin evaluar
Pyrene	3	D	1, 2	Sin evaluar

1.2.2. Ftalatos

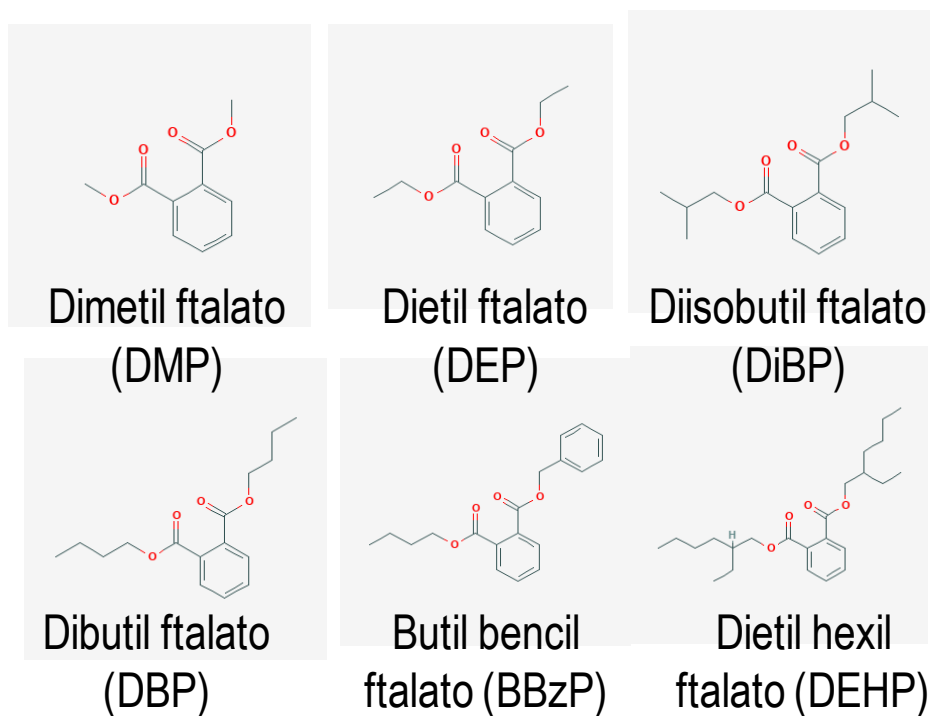


Figura 8. Ftalatos incluidos en el estudio.

Son ésteres derivados del ácido ftálico (dialquil o alquil aril ésteres, figura 8) que se emplean principalmente como aditivos del PVC (cloruro de polivinilo), que a su vez se usa como relleno o tapizado de productos tales como juguetes, cortinas de ducha, alicatado del suelo, selladores, lubricantes, adhesivos, envoltorios para comida, etc., a los que proporcionan flexibilidad, resistencia y transparencia [61]. Así mismo, los ftalatos son utilizados como disolventes para productos cosméticos como la sombra de ojos o jabones líquidos. Entre el 10 y el 60% del peso de los materiales plásticos producidos se corresponde, según Liu et al. (2012), con las 6.000.000 de toneladas de ftalatos producidas al año. Por ello son considerados productos químicos de producción en altos volúmenes.

El enlace no covalente que se forma entre las moléculas de ftalato y el plástico en el cual se incorporan permite su liberación paulatina al entorno,

especialmente bajo condiciones de aumento de temperatura y al envejecer el plástico [13]. Una vez en el medio pueden sufrir fotodegradación, biodegradación (mineralización) o degradación anaeróbica, perdiendo principalmente los grupos éster [13, 62], y se ha correlacionado una mayor cantidad de ftalatos con un mayor uso de materiales de construcción que contienen plastificantes [63]. El dietilhexilftalato (DEHP) está presente en el ambiente a concentraciones que habitualmente exceden a todas las de los demás ftalatos debido a que es un producto químico de alto volumen de producción [63]. Esto hace que se emplee en mayor cantidad en materiales que cubren grandes superficies y supone que, mientras que gran parte de las medidas de SVOCs en fase gas muestran concentraciones muy por debajo de la presión de saturación del vapor, el DEHP alcanza en ocasiones este límite [38]. En cuanto a la presencia de ftalatos en el medio exterior, su degradación hace que no perduren mucho, si bien las concentraciones en aire en zonas urbanas son mayores que aquellas encontradas en zonas rurales [13]. En ambientes interiores se hacen mucho más persistentes debido a la ausencia de condiciones meteorológicas adversas y sus concentraciones.

En cuanto a sus efectos sobre la salud y el medio, los ftalatos poseen propiedades reprotóxicas, pues producen anomalías en la reproducción y efectos sobre el desarrollo (estudios sobre animales utilizando concentraciones del compuesto similares a las que la población se encuentra expuesta) [64]. La epidemiología también ha mostrado correlaciones entre la exposición a ftalatos y malformaciones y daños varios en el esperma y la fertilidad, así como asma y efectos sobre el tiroides [65-67]. Además, también se han observado efectos (en animales y algunos estudios en seres humanos) sobre los riñones, hígado y pulmones [68]. En cuanto a su carcinogenicidad, el DEHP ha sido clasificado por la IARC, NTP ("National Toxicology Program") y US-EPA como un posible

carcinógeno², a falta de más información concluyente. El resto no han sido clasificados por la IARC, si bien hay indicios de efectos carcinogénicos en mamíferos para algunos de ellos, como el BBzP³.

1.2.3. Alquilfenoles (APs)

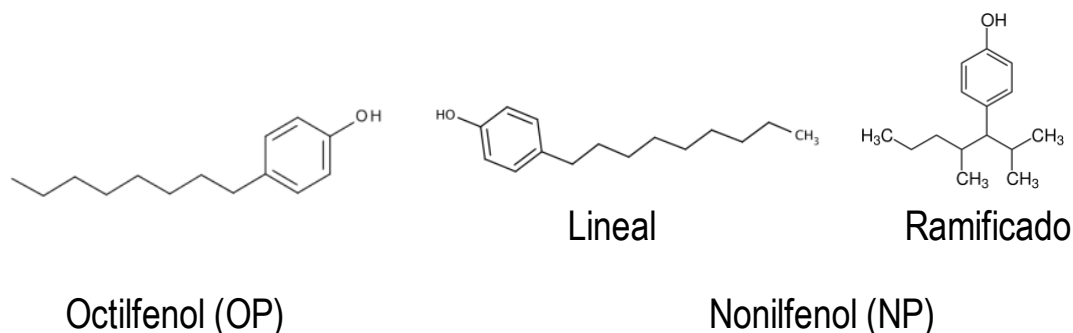


Figura 9. Alquilfenoles incluidos en el estudio.

Como su nombre indica son cadenas alquílicas enlazadas a grupos fenólicos (figura 9) y se utilizan frecuentemente como surfactantes y detergentes en productos industriales y domésticos, así como desinfectantes y aditivos de pesticidas; alguno como el fosfito de trisonilfenol es usado como plastificante, de ahí su inclusión en dicho grupo [13]. El uso generalizado de los alquilfenoles comenzó en la década de 1940 y el isómero más usado a nivel industrial es el ramificado *4-terc-nonilfenol*, pese a que los isómeros lineales también se incluyen en el monitoreo [13].

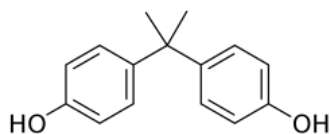
² Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR): DEHP. Disponible en: <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=65>

³ Occupational exposure to hazardous agents: benzyl butyl phthalate. Disponible en: <https://hazmap.nlm.nih.gov/category-details?table=copypblagents&id=4044>

Aunque su uso más extendido se da en forma de etoxilatos, la rápida degradación que estos sufren durante los procesos de tratamiento de aguas residuales hace que la forma más persistente sea el nonilfenol en sí, más estable e hidrofóbico, lo que hace que se acumule en sedimentos, volatilice hacia el aire y se bioacumule [69, 70]. También sufren fotodegradación con tiempos de vida media óptimos de un máximo de 15 horas [69]. Esto hace que sus concentraciones en exterior sean bajas y asociadas principalmente a la fase gaseosa [71], mientras que en el interior de los edificios tienden a acumularse varios órdenes de magnitud por encima [72], así como en tejidos biológicos como el músculo [73].

Las principales vías de exposición a estos contaminantes son muy probablemente la ingestión (vía dieta o no), la inhalación y el contacto dérmico, pero no hay trabajos que describan o caractericen en profundidad este aspecto [13]. No obstante, diversos estudios informan de la relación entre la exposición a alquilfenoles y efectos de disrupción endocrina derivados de su capacidad de imitar a ligandos de los receptores estrogénicos y androgénicos (receptores de las hormonas sexuales que activan factores de transcripción que, una vez translocados al núcleo celular, causan una expresión génica determinada): afectación de la proliferación celular, transactivación de los receptores citados, alteración del desarrollo del sistema reproductivo masculino, posible influencia en la activación temprana de la espermatogénesis en humanos, entre otros [73]. Además, como otros disruptores endocrinos hacen, también afectan a la actividad de otros receptores como el de hidrocarburos arílicos (AhR), otro factor de transcripción: sobreexpresión de ARN mensajero del propio receptor AhR en cerebro, testículos y ovarios y alteración de la expresión de genes CYP (citocromo P450) ligados directamente a teratogénesis, metabolismo de xenobióticos y supresión del sistema inmune [74-76].

1.2.4. Bisfenol A (BPA)



Bisfenol A (BPA)

Figura 10. Estructura química simplificada del BPA.

Es un compuesto químico sintetizado por condensación de dos fenoles y una molécula de acetona, proporcionando el 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano (figura 10). Se sintetizó por primera vez en 1891, pero no fue hasta 1957 cuando comenzó su producción comercial, que a día de hoy lo convierte en uno de los productos químicos producidos en mayor cantidad [77]. Es sólo uno de los muchos y variados análogos (BPAF, BPAP, BPB, BPF) que, como él, se usan para diferentes propósitos [78]. Se utiliza principalmente como monómero en la producción de plásticos de policarbonato y resinas epoxi para productos de consumo como utensilios de plástico rígido (juguetes, por ejemplo), adhesivos, envoltorios protectores, pinturas en polvo y botellas de nutrición, entre otros [79]. Otra aplicación del BPA en productos de consumo es el papel térmico que se emplea en los recibos, del cual se libera con mucha facilidad y se han realizado estudios de dermoabsorción como ruta de exposición en los seres humanos [80]. Pese a que sus derivados halogenados como el tetrabromobisfenol A (TBBPA) se usan ampliamente como retardantes de llama, su degradación por despolimerización lleva a la forma de BPA y por eso este compuesto está tan presente en polvo en concentraciones muy elevadas, alcanzando los mg kg^{-1} [81]. Ambos compuestos se han detectado en matrices biológicas como sangre, leche materna, orina, tejidos fetales y grasos en concentraciones de hasta 10 ng g^{-1} [73, 77].

La emisión de BPA sucede por volatilización o degradación química y física de la matriz polimérica que lo contiene, pese a que la mayor parte queda retenido en dicha matriz. Su K_{oa} es, de entre todos los compuestos estudiados en esta tesis, la mayor, por lo que puede describirse como poco volátil. No obstante, se emite en cierta proporción desde los productos en los que se encuentra a temperatura ambiente, por lo que a mayores temperaturas se pueden dar mayores pérdidas del mismo, si bien el pH y la radiación UV también afectan a su descomposición [78]. Las emisiones de BPA se dirigen principalmente al suelo y, en menor extensión, al agua y al aire [82].

En referencia al polvo, el BPA se encuentra ampliamente distribuido por todo el planeta [81]. Loganathan et al. (2011) recogen concentraciones de BPA en polvo de diferentes regiones de EE.UU. y Europa (en el rango de los 100 ng g⁻¹ hasta los 17.600 ng g⁻¹) y recalcan que dicho compuesto aparece prácticamente en el 100% de las muestras [77]. Kubwabo et al. (2016) encuentran máximos de 18.300 ng g⁻¹ en el polvo de dos casas unifamiliares seleccionadas aleatoriamente dentro del Estudio Canadiense sobre el Polvo Doméstico (CHDS, "Canadian House Dust Study") [83] y un estudio previo lo detectó en 12 países en concentraciones medianas entre 66 y 1.700 ng g⁻¹ [81] (figura 11). Estos niveles de contaminación asociados al polvo se consideran según la bibliografía como una de las vías de exposición por ingestión más importantes, sobre todo en relación al sector infantil de la población [77]. Así mismo, los envoltorios que contienen BPA (absorción dérmica) y la contaminación directa de la comida (ingestión vía dieta) son otro factor que, junto con el propio aire (inhalación), condicionan la exposición a este compuesto [84].

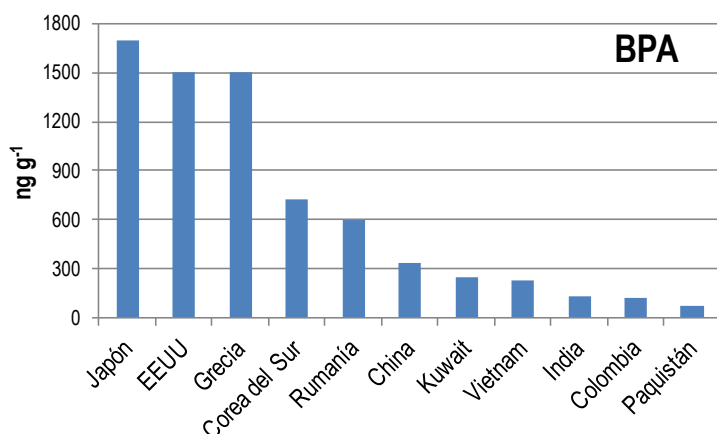


Figura 11. Medianas (ng g⁻¹) de BPA en el PAI de diferentes países.

En cuanto a su toxicidad asociada, el BPA actúa de un modo similar a los alquilfenoles, desencadenando respuestas estrogénicas [73]. En concreto, interrumpe una gran variedad de procesos mediados por hormonas, tales como la fertilidad masculina y, en condición de “estrógeno débil”, ha demostrado tener efectos epigenéticos que afectan a las vías de señalización implicadas en la carcinogénesis, con efectos sobre la proliferación y la migración celular, la invasión de tejidos, la apoptosis y la resistencia a fármacos oncológicos [85, 86].

1.2.5. Bifenilos policlorados (PCBs)

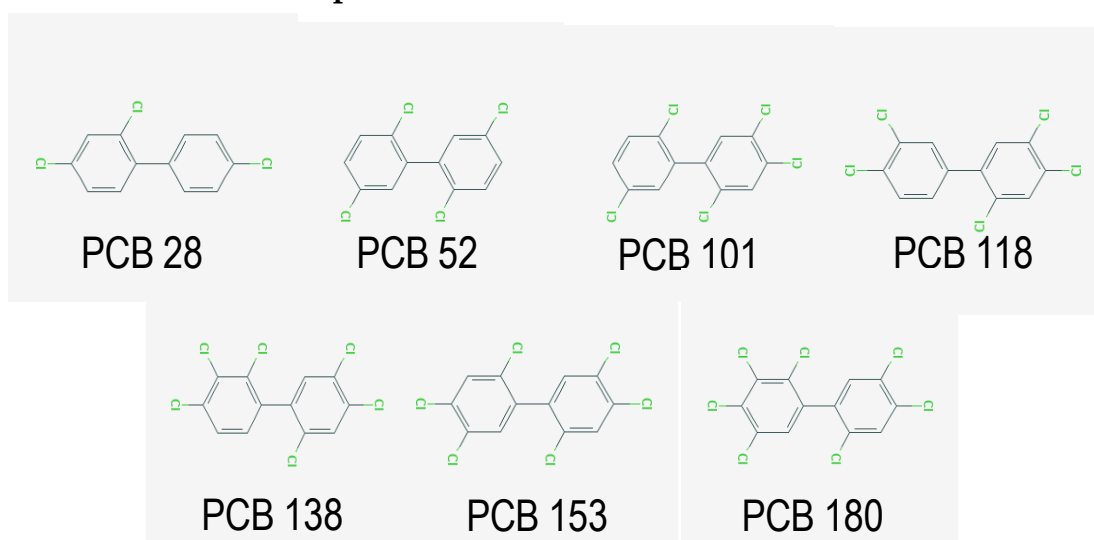


Figura 12. PCBs incluidos en el estudio.

Los bifenilos policlorados son un grupo de compuestos orgánicos cuya fórmula empírica es $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ (con $n=1-10$) cuya producción comenzó en EE.UU. en 1929 y alcanzó su máximo en los años 70 (figura 12). Los PCBs son líquidos de color amarillo y se dividen en diez homólogos con un mismo grado de cloración; dentro de ellos, cada congénere se clasifica con un número sistemático introducido por Ballschmiter y Zell en 1980 [87]. Actualmente, de sus teóricamente posibles 209 isómeros existen sólo unos 130 congéneres y se realiza el seguimiento habitual de 41 [88]. El valor de estos compuestos reside en su baja inflamabilidad y vapor de presión, así como sus propiedades aislantes y de resistencia a ácidos, oxidación e hidrólisis que hicieron que fueran usados ampliamente en pinturas, plásticos, retardantes de llama, lubricantes, adhesivos, fluidos para transferencia de calor, transformadores, bombas de vacío, etc. [13]. A finales de los años 70 la US-EPA restringió su uso pero pese a todo siguen siendo contaminantes persistentes y, debido a su carácter aromático e hidrofóbico, se acumulan en sedimentos y tejido adiposo, se introducen en la cadena trófica y se detectan en humanos y fauna salvaje [13, 88, 89].

Cada año, cerca de 1.000 toneladas de PCBs son introducidos en el medioambiente como consecuencia de vertidos durante el transporte, el almacenamiento incorrecto o la quema de combustibles fósiles y desechos sólidos. Así, la exposición sobre las personas no es sólo ambiental sino también a través de la dieta, y está regida por su abundancia, que a su vez es mayor en zonas urbanas y en ambientes de interior frente a las rurales y a los ambientes de exterior [90]. La inhalación ha demostrado ser una de las rutas de exposición más importantes para la población infantil [91] y, pese a que tradicionalmente los niveles en dieta han sido los más determinantes para la exposición, actualmente disminuyen a un ritmo mayor que los niveles en ambientes de interior [13]. Hay poca información disponible sobre niveles de PCBs en PAI y

los niveles de los que informa la bibliografía se encuentran en el rango entre 1 y 50 ng g⁻¹ (tabla 13, figura 13).

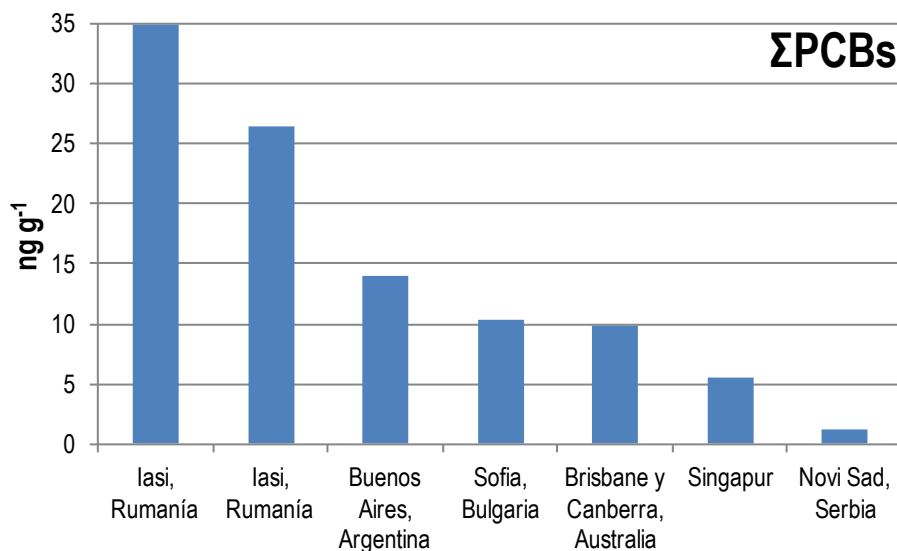


Figura 13. ΣPCBs encontrados en PAI en diferentes países.

Los PCBs tienen diversos efectos tóxicos sobre los seres vivos que varían en función de la estructura química de los congéneres. Mientras que los orto-sustituidos poseen efectos neurotóxicos, los que tienen estructuras coplanares presentan efectos más semejantes a los de las dioxinas [13]. Algunos de ellos presentan toxicidad tiroidea, acción sobre los sistemas inmune, reproductivo, nervioso y endocrino y efectos carcinogénicos⁴ [92, 93].

⁴Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedad (ATSDR): PCBs.
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=142&tid=26>

1.2.6. Retardantes de llama organofosforados (OPFRs)

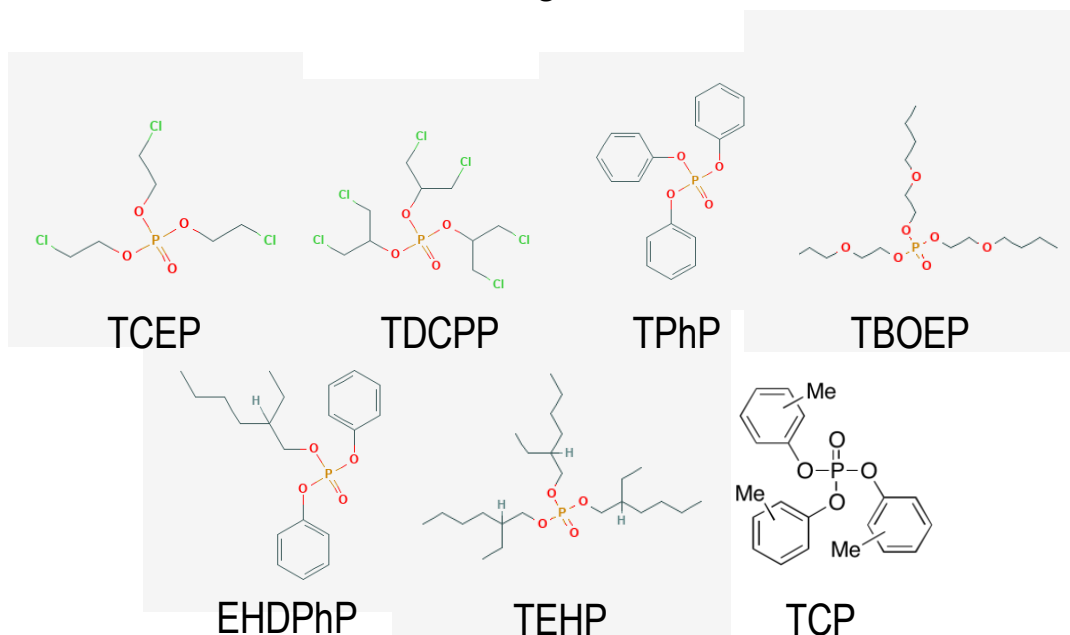


Figura 14. OPFRs incluidos en el estudio.

La familia de los retardantes de llama son compuestos químicos que se usan como aditivos para dificultar la combustión y, si esta se produce, evitar la propagación de las llamas. Suelen emplearse en forma polimérica y pueden contener halógenos, nitrógeno, fósforo, metales, minerales de magnesio o aluminio, etc [94] (figura 14). De las 465.000 toneladas que según la Asociación Europea de Retardantes de Llama (EFRA, “European Flame Retardant Association”) fueron utilizados en Europa en 2006, el 10% eran bromados, los cuales al igual que los PCBs han demostrado ser persistentes y tóxicos para el medio y los seres vivos. Esto ha llevado durante los últimos años a comenzar una retirada progresiva de los mismos del mercado, bien de modo voluntario

[94] o mediante su prohibición directa desde organismos internacionales⁵. Así, la búsqueda de sustitutos que cumplan con los requerimientos de insolubilidad, de resistencia a la degradación y de actividad en fase vapor ha llevado a considerar a la familia de los retardantes de llama organofosforados, utilizados desde hace cerca de 150 años y que representan cerca del 20% de la producción europea de retardantes de llama [95].

La estructura química de los OPFRs puede ser de fosfinato, fosfonato y éster de fosfato [94]. Además, pueden ser divididos en tres grandes grupos: clorados, alquílicos y arílicos, todos ellos con pesos moleculares y características fisicoquímicas que hacen que posean diferentes grados de hidrofobicidad y bioacumulación. Por ejemplo, los clorados se acumulan más fácilmente en el medio acuático que los arílicos, cuyo mayor peso molecular les confiere mayor tendencia a acumularse en suelo y sedimentos [96].

Los OPFRs son añadidos en muebles, tejidos, colchones, material electrónico y productos químicos de procesado. Su incorporación a estos materiales se hace de un modo físico, por lo que su emisión al medio se da fácilmente por volatilización, abrasión o lixiviado desde el mismo momento en que se manufactura el producto que lo contiene [96]. Una vez vertidos, se distribuyen en el medio por deposición, lavado o infiltración; una de las vías más importantes para su entrada en el medio acuático es el lavado atmosférico por precipitaciones y las emisiones de fábricas y plantas de tratamiento de aguas residuales [96, 97]. Así, los OPFRs se encuentran presentes en suelos, sedimentos, aguas superficiales y, en mayor cantidad, en el polvo y aire de

⁵ Directive 2003/11/EC of the European Parliament and of the Council of 6 February 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2003/11/oj>

ambientes interiores [96] (tabla 14). Por ello, la principal ruta de exposición humana a estos contaminantes en dichos ambientes es la inhalación y la absorción a través de la piel, siendo el tris(2-cloroetil)fosfato (TCEP), el tris(2-butoxietil) fosfato (TBOEP) y el trifenil fosfato (TPhP) tres de los más frecuentemente encontrados; además, la exposición a través de la dieta (pescado, envoltorios) y el agua de consumo es también una ruta importante [98].

Respecto a la presencia de los OPFRs en seres vivos y su toxicidad sobre ellos, se han comprobado efectos reproductivos, de disrupción endocrina y sistémicos tras una exposición prolongada: cardiotoxicidad asociada a los arílicos, neurotoxicidad y carcinogenicidad asociada a los clorados (el TCEP y el tris(1,3-dicloro-2-propil fosfato (TDCPP) son considerados ya carcinógenos) [96].

1.2.7. Pesticidas

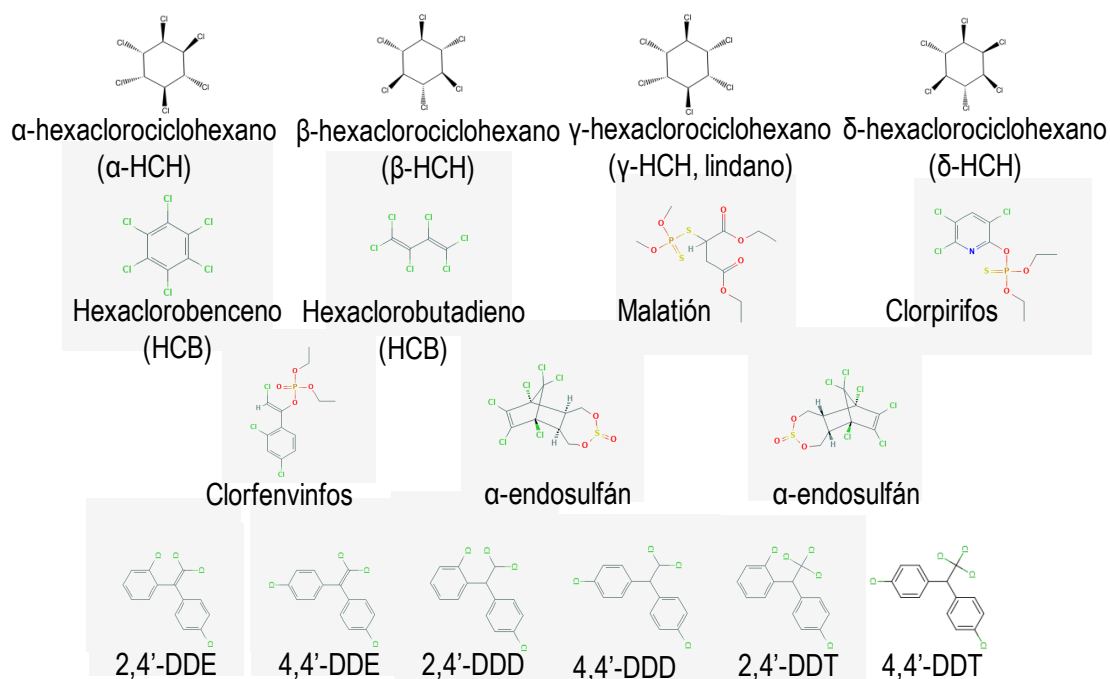


Figura 15. Pesticidas incluidos en el estudio.

Esta denominación engloba a un sinnúmero de compuestos químicos con diferentes estructuras químicas, por lo que su clasificación no es tan obvia como la del resto de familias de contaminantes incluidas en este estudio. En general, los pesticidas tienden a clasificarse en función del elemento que tratan de repeler o eliminar, pudiendo ser herbicidas, insecticidas, fungicidas, acaricidas, rodenticidas, larvicidas, avicidas, germicidas...[13]. Su composición puede ser inorgánica, orgánica u organometálica, y abarcar desde compuestos no volátiles hasta volátiles, pasando por los semivolátiles (SVOCs). Las mayores familias son los organoclorados, como el DDT, los organofosfatos, como el clorpirifos, los carbamatos (carbaril) y los piretroides y piretrinas (permetrina) [13]. Los incluidos en esta Tesis se recogen en la figura 15.

El tradicional uso de los pesticidas está asociado a la mejora de la producción en la agricultura y ha llevado a una contaminación crónica del aire, suelo y aguas, así como alimentos y objetos relacionados. Su uso, sin embargo, no se limita a este campo, y también cumplen funciones en áreas urbanas para el mantenimiento de zonas ajardinadas, así como depósitos de almacenamiento, invernaderos y hogares, en los que se aplican sobre mascotas, madera, etc [99, 100]. El ambiente de interior es de especial interés puesto que el uso de pesticidas en tratamientos domésticos, junto a la contribución de lo aplicado en el exterior, conlleva exposición general de la población de un modo ocupacional (constante). En concreto, su adsorción al polvo les confiere persistencia debido a la ausencia de condiciones de degradación más favorables (luz, agua, microorganismos, etc.) [99] (tabla 15).

Las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos, tales como su presión de vapor, peso molecular (relacionado con una mayor o menor cloración, por ejemplo) e hidrofobicidad también son factores que influyen en su acumulación en reservorios de interior como materiales tratados, juguetes, alfombras o el mismo PAI, que se convierten en las principales vías de

exposición para bebés y jóvenes por ingestión o por inhalación justo después de su aplicación [13, 99, 100]. Por último, otro factor que afecta a las concentraciones de pesticidas encontradas en el interior es la época de aplicación, que suele coincidir en estaciones cuyas mayores temperaturas facilitan la volatilización del contaminante [13]. Así, los pesticidas semivolátiles se encuentran tanto en aire como en PAI, mientras que los no volátiles solo aparecen en el polvo [101].

A grandes rasgos, la toxicidad de los pesticidas se asocia a disrupción endocrina, neurotoxicidad y carcinogénesis y se puede estudiar mediante estudios epidemiológicos. Dada la vasta cantidad de pesticidas no puede hacerse una generalización sobre sus efectos, y por ello se exponen brevemente. Muchos de los pesticidas organoclorados ya prohibidos (como el DDT, hasta 127 pesticidas) han demostrado tener efectos sobre el sistema endocrino [99]. La neurotoxicidad está asociada con varias de las familias tales como organofosfatos, carbamatos, organoclorados, fungicidas... pero ha sido más estudiada en los primeros. Una intoxicación ligera puede suponer síntomas físicos muy variados (dolor de cabeza, mareos, sudoración y salivación excesivas, entre otros), mientras que la exposición más grave conlleva debilidad y espasmos musculares, arritmia, convulsiones e incluso coma [102]. Otros desórdenes neurológicos y problemas en la función motora y sensorial tales como la enfermedad de Parkinson, la esclerosis lateral amiotrófica (ELA), la enfermedad de Alzheimer y la demencia se han correlacionado positivamente con la exposición crónica a pesticidas [102]. Por último, el efecto carcinogénico. Alavanja et al. (2004) recogen en su revisión de literatura casos en los que el estudio epidemiológico apoya la causalidad entre exposición a pesticidas y desarrollo de cáncer. Así, los pesticidas han demostrado estar asociados a linfoma de no-Hodgkin, leucemia, múltiple mieloma, sarcoma de tejido blando, cáncer de próstata, páncreas, pulmón y ovarios [102].

1.2.8. Nicotina

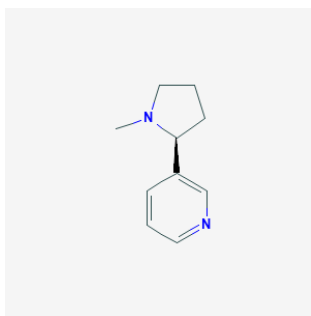


Figura 16. Estructura química simplificada de la nicotina.

La nicotina (figura 16) es una amina terciaria de la familia de los alcaloides formada por un anillo piridínico unido a una pirrolidina. Químicamente, es soluble en agua y lípidos y actúa como una base débil cuyos valores de pK_a son 3.2 y 7.9 (su asimilación en el cuerpo humano depende del pH del medio a través del cual se incorpora; más básico, más absorción [103]). Existe en forma de más de 30 análogos y es esencial para la síntesis de la niacina (ácido nicotínico), una vitamina hidrosoluble [104]. Se encuentra principalmente en las plantas de la familia de las solanáceas como sales del ácido málico y cítrico, sobre todo en el tabaco, y actúa como estimulante en mamíferos, mejorando la atención y los tiempos de respuesta [105]. Además, es uno de los principales factores que generan la dependencia del tabaco industrial (tabaquismo), pues está demostrado que activa rutas de recompensa (placer, euforia) en el cerebro [105]. La nicotina (la hoja del tabaco, en realidad) se emplea también como insecticida desde mucho antes de que se supiera cuál era el principio activo (siglo XVII). Se usa para proteger a los animales y plantas del ataque de diferentes plagas, lo cual ha permitido la extensión de la cría de ganado como el ovino, por ejemplo, en zonas diferentes del globo⁶. Desde el fin de la Segunda Guerra Mundial su uso ha decaído en pos de otros pesticidas

⁶*Production and Use of Nicotine. 1950-1951 year book of agriculture.* Ernest G. Beinhart. Disponible en: <https://naldc.nal.usda.gov/download/IND43894162/PDF>

menos tóxicos para los mamíferos como los neonicotinoides y la propia US-EPA prohibió su uso como pesticida a comienzos de 2014 [103]. Su producción mundial (sea para consumo en forma de tabaco o con propósitos plaguicidas) es mayor de 340.000 toneladas anuales globales⁷.

Respecto a su principal uso recreativo, el tabaco, la nicotina se ha usado como un marcador de la exposición al humo llamada de “segunda mano”. Esto es, la emisión y deposición de la nicotina afecta a aquellas personas que, aún sin tener hábito fumador, frecuentan los ambientes en que otras personas han fumado [106]. Otra vía de emisión de nicotina tanto en el medio interior como exterior y que puede suponer riesgo de contaminación de aguas y alimentos son las colillas de los cigarrillos [107]. En ambientes de interior, la nicotina se adhiere a las partículas de polvo y otras superficies del entorno en que se ha fumado, lo cual la hace accesible tanto desde la fase particulada como la de fase vapor para ser ingerida e inhalada por adultas y niñas [108]. Por esta razón, la nicotina y su metabolito cotinina se encuentran fácilmente en matrices biológicas como sangre, orina, pelo y saliva [109]. Chuang et al. evaluaron su persistencia en el PAI tras 21 días de almacenamiento y encontraron que un 40% de la misma se recuperaba, lo cual corrobora sus capacidad de generar exposición a largo plazo [110]. Otros autores como Whitehead et al. (2009) han estudiado un gran número de muestras de PAI como parte del Estudio de Leucemia Infantil de California del Norte (NCCLS, “Northern California Childhood Leukemia Study”), y relacionado los niveles de nicotina con el hábito fumador y la incidencia de enfermedades como la leucemia infantil [111].

⁷ Ibid.

⁸ Certificate of Analysis SRM 2585. Organic Contaminants in House Dust. National Institute of Standards and Technology (NIST), 2005. Available at <http://www.nist.gov/srm>

⁹ Sistema Automatizado de Identificación y Cuantificación mediante Base de Datos para

Algunos de los escasos trabajos que analizan nicotina en el PAI se resumen en la tabla 10 y la figura 17.

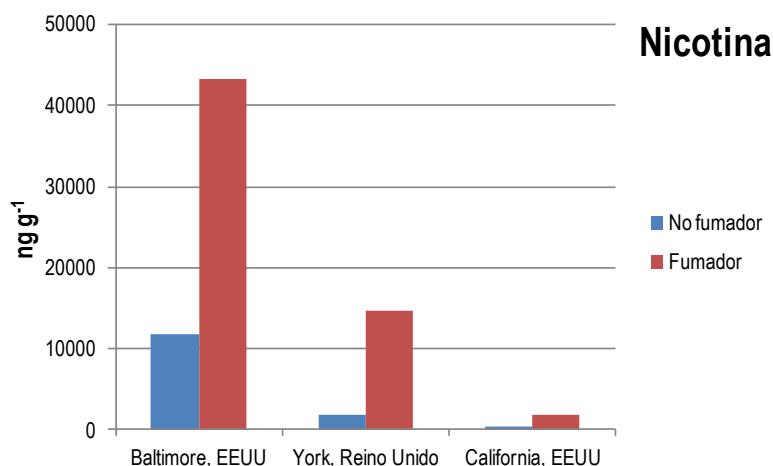


Figura 17. Niveles de nicotina (ng g⁻¹) encontrados en PAI de casas con y sin hábito fumador en EEUU y Reino Unido [106, 111, 112].

La nicotina es uno de los venenos más potentes que se conocen y su efecto es rápido [103]. Cabe destacar la alta toxicidad que la nicotina posee, mayor incluso que la de la cocaína (sus respectivos LD₅₀ –dosis letal al 50%- son 3 y 95,1 mg kg⁻¹, aplicada a ratones) [105]. La dosis letal para un ser humano ronda los 0,5 a 1,0 mg kg⁻¹ (40 a 60 mg totales, lo cual puede compararse con la metabolización promedio de 1 mg de nicotina por cada cigarrillo fumado [113]). Su actividad tóxica radica en su capacidad de unirse a los receptores nicotínicos que activan señales de transducción en diferentes órganos; es, pues, un potente neurotóxico o neuroteratógeno que afecta de un modo rápido e intenso tanto al sistema nervioso central (SNC) como al desarrollo y la maduración de los órganos periféricos y al sistema reproductor en general (fertilidad, función ovárica y uterina, patologías en la placenta, anomalías en el cromosoma Y, deterioro de la calidad del semen, etc.) [109]. Además, la nicotina está relacionada con trastornos cardíacos, gastrointestinales y de los sistemas respiratorio, renal e inmune, y posee una larga lista de efectos adversos secundarios derivados de su consumo, así como relación con el desarrollo de

cáncer de intestino, pulmón, páncreas y mama [103]. Todas estas alteraciones de la salud van unidas en muchos casos a la toxicidad global del humo del tabaco, la forma más habitual de consumo y exposición a la nicotina, sea activa o pasivamente, o mediante el clásico tabaco o los nuevos sistemas de cigarrillos electrónicos. Lejos de resultar inocuos, estos *e-cigarettes* han demostrado doblar la concentración de PM en pruebas controladas de *vapeo* (del inglés *vaping*), en las cuales se han encontrado también PAHs y nicotina [114].

1.3. Metodología para el análisis de SVOCs en polvo

1.3.1. Muestreo

El análisis de contaminantes orgánicos en polvo comienza con una primera fase crucial que es el muestreo. Este puede realizarse de un modo pasivo o activo y su protocolo ha de estar validado en lo referente a representatividad, repetitividad y reproducibilidad. Mediante el muestreo pasivo la muestra se recoge a través de procesos naturales de deposición y resuspensión, lo cual facilita la recolección de un polvo más homogéneo y de tamaño de partícula más pequeño [115], mientras que el activo implica la utilización de un dispositivo (una bomba, por ejemplo) que facilite dicha recogida. Una tercera opción de muestreo es la del análisis *in situ*, que captura una porción de muestra y la analiza en ese mismo instante y lugar [12]. Lógicamente, el tiempo empleado en el muestreo pasivo es superior al que requiere el activo, y por ello en gran parte de los estudios que utilizan polvo como matriz se suele optar por este, que idealmente ha de repetirse en diferentes momentos en caso de querer incluir la dimensión temporal en el análisis [116].

Los principales métodos de muestreo activo son la aspiración y el barrido. El primero ha sido estandarizado por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (US-EPA) mediante el diseño de una aspiradora

especial (HVS3, “high volume small surface sampler”) descrita en ASTM D 5438 [117, 118] y ampliamente usada, si bien el uso de una aspiradora convencional es más sencillo y económico cuando se toman las medidas adecuadas para garantizar la reproducibilidad y la ausencia de contaminación [6]. El método del barrido, por su parte, no requiere equipación alguna más que la propia escoba o cepillo debidamente limpio con disolvente y la delimitación de un área concreta de barrido [119]. Puede ayudarse la recolección de polvo humedeciendo con un disolvente levemente el medio usado para recogerlo, si este es una gasa, filtro, papel o esponja. El uso de una escoba es habitual en superficies duras [120], además de ser rápido, fácil de implementar y no suponer, a priori, contaminación de ningún tipo [116]. Además, permite recoger en abundancia la fracción de polvo de 50 a 150 μm , que es la más dispersiva y más adherible a las manos (con su consiguiente absorción dérmica o ingestión) [27]. La cantidad de muestra necesaria condiciona el tiempo o superficie (m^2) de aspiración o barrido, variando estos desde unos minutos o milímetros cuadrados (muestreo activo) hasta el rango de horas, días o incluso meses (muestreo pasivo) o varios metros cuadrados. Así mismo, la técnica de muestreo concreta las unidades de expresión de los resultados a unidades de masa (ng g^{-1}) o de superficie (ng m^{-2}) [12].

El muestreo de polvo responde a un propósito concreto, como evaluar el grado de transporte por resuspensión, su transferencia a la piel o, como en el caso que atañe, el nivel de contaminación [121]. Así mismo, la efectividad del método de muestreo depende de la eficacia de varios pasos que han de darse (figura 12) y que afectan a la recuperación final del analito que se quiere medir y a la aplicabilidad de los resultados (son, entre otros, el tamaño de partícula, su forma, las propiedades de la superficie, la antigüedad del polvo y la humedad [12]). Por ejemplo, la toma de la muestra se realiza habitualmente sobre una superficie horizontal y no electrostática

de la estancia seleccionada. Como se ha citado con anterioridad, se ha encontrado que la composición del polvo puede variar de una estancia a otra e incluso dentro de la misma habitación y objeto (por ejemplo, una mesa) [16], por lo que se suele elegir cuidadosamente tanto el número de muestras y el lugar de su toma como la técnica para hacerlo (activa, aspirando o barriendo, o pasiva, por gravedad o difusión) en función de la información que se desee obtener. En la figura 18 se expone un esquema general del proceso de análisis del polvo que abarca desde la toma de la muestra hasta la evaluación de la exposición y del riesgo.

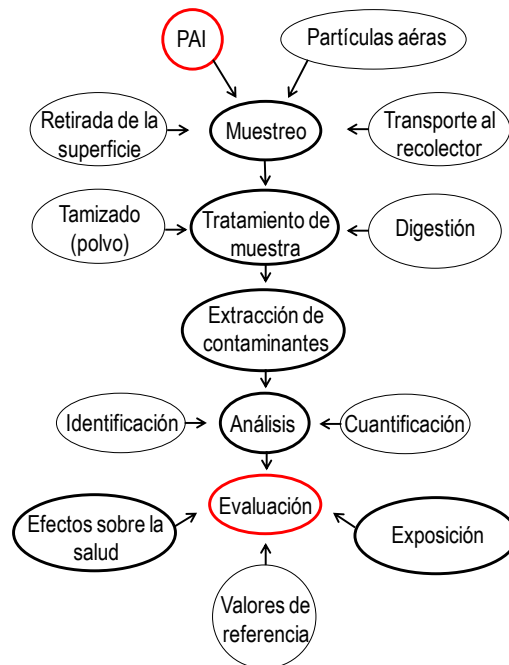


Figura 18. Pasos para el análisis de partículas aéreas mediante métodos de muestreo y polvo depositado en interior. Adaptado de Morawska y Salthammer (2003) [12].

En este contexto, puede diferenciarse entre el polvo reciente, de antigüedad conocida, y el polvo antiguo, depositado durante un tiempo indeterminado (años, incluso) en lugares de difícil acceso para la luz y/o donde la resuspensión apenas se da (huecos entre muebles, áticos, estanterías, libros, etc.) [12, 27]. Esta diferenciación permite obtener

información variada de las muestras de polvo, ya que la degradación asociada a las muestras acumuladas en zonas más oscuras y secas es menor, lo cual da una visión de las sustancias existentes en una ventana de tiempo mayor [27].

Tras la toma de la muestra esta se ha de conservar del modo más íntegro posible para su transporte, almacenamiento y posterior análisis en el laboratorio. Hay poca información disponible acerca de los métodos de preservación del polvo. En general, se suele conservar desde -70°C hasta temperatura ambiente (no más de 30°C), en botes de vidrio debidamente sellados y en un lugar oscuro evitando la luz solar directa⁸.

Una vez en el laboratorio, la muestra puede ser procesada como un todo o ser separada en diferentes fracciones utilizando tamices de diferentes diámetros de poro en función de cuál sea el objeto del análisis. Este procesado de la muestra, junto a la propia recolección y extracción del contenedor de muestreo, afectan a la estructura del polvo recogido (figura 18) y esto, a su vez, a los resultados obtenidos.

1.3.2. Extracción y análisis

El estudio de la presencia, degradación y consecuencias de la presencia de SVOCs es un campo en plena ebullición que pese a lo complejo de la parte instrumental sigue en auge [38]. Las tablas numerada en cada apartado contienen información sobre trabajos previos en PAI y PAE, ordenados del más reciente al más antiguo, y recogen el método de extracción, la técnica de

⁸ Certificate of Analysis SRM 2585. Organic Contaminants in House Dust. National Institute of Standards and Technology (NIST), 2005. Available at <http://www.nist.gov/srm>

análisis, los límites de detección alcanzados y las concentraciones medianas (o medias, en función de la disponibilidad de información) encontradas, así como la fracción del polvo que se selecciona mediante el uso de tamices. La abundancia de trabajos en polvo detectando PAHs, ftalatos, pesticidas y OPFRs es mayor que la de los que hacen medidas de PCBs, nicotina y APs.

Del contexto analítico que se dibuja tras consultar la bibliografía incluida en cada apartado es necesario comentar el límite de detección (LOD) alcanzado para cada compuesto. En general, los niveles de contaminantes en el PAI superan con creces a los LOD conseguidos salvo para la familia de los PCBs y algunos pesticidas como el clorpirifos y el malatión, cuyos límites se encuentran cercanos en magnitud a las concentraciones en polvo. Esto refuerza la necesidad de un desarrollo analítico y una validación rigurosa que tenga en cuenta no sólo la sensibilidad del equipo sino también aspectos tan importantes como el control de la contribución del blanco, que suele suponer calcular el LOD como tres veces la relación señal ruido (S/N) obtenida.

PAHs

La extracción de PAHs en matrices de polvo se realiza mediante ultrasonidos (UAE, "ultrasound assisted extraction"), disolventes a presión (ASE, "accelerated solvent extraction" o PLE, "pressurized liquid extraction"), Soxhlet y extracción sólido-líquido usando diclorometano [122], ciclohexano [123] o mezclas de hexano:acetona [124-126], diclorometano:hexano [51], diclorometano:acetona [127], acetona:diclorometano:hexano [128], diclorometano:pentano [123], todas ellas en proporciones 1:1; también acetona:diclorometano: éter de petróleo (1:2:2) [129] (tabla 3). El estudio de PAHs oxigenados (OPAHs) se lleva a cabo añadiendo pequeñas proporciones de ácidos, como el trifluoroacético [130]. En ocasiones, el disolvente utilizado cambia al realizarse la limpieza del extracto ("clean-up") para facilitar su

elución desde el sorbente utilizado para retener las impurezas; se usan frecuentemente Na₂SO₄ (sulfato de sodio anhidro) [51, 123, 130], sílica-gel [125, 129, 130], filtros de teflón [51, 122] y combinaciones de sílica y alúmina [124], Na₂SO₄+ sílica [131], Na₂SO₄+ sílica + alúmina [126], cobre activado + Na₂SO₄ + florisil [128].

Las principales técnicas empleadas para el análisis de PAHs son la espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), la espectroscopía Raman, la de fluorescencia, la espectrometría de masas y las cromatografías de gases y líquidos (GC, HPLC) [132]. La estabilidad que la estructura aromática confiere a las moléculas de PAH hace que los iones empleados para su detección mediante espectrometría de masas sean muy reproducibles de un trabajo a otro, muchos de ellos fruto de la pérdida de un protón. Así, Rascón et al. (2019) recogen las principales relaciones m/z y adicionales usados para el análisis de PAHs, tales como 128 (**Nap**), 152 (**Ace**), 154 (**Acy**), 178 (**Phe** y **Ant**), 202 (**Flt** y **Pyr**), 228 (**B(a)A** y **Cry**), 252 (**B(b)F**, **B(k)F** y **B(a)P**) y 276 (**IP**) [133].

Tabla 3. Extracción y análisis de PAHs en polvo.

Comp.	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (µm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Referencia
Nap	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC-UV/Vis and fluorescence detection	25	0,01	Amjadian et al. (2018)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS-DB/GC-MS ⁹	34	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	15,2	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	93,7	CRM	Bandowe et al. (2016)
	Indoor	50	Guangzhou, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	70	0,01-0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	280	0,01-0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	1135	-	Peng et al. (2012)
Ace	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC-UV/Vis and fluorescence detection	9,3	0,01	Amjadian et al. (2018)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	7,63	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	4,2	CRM	Bandowe et al. (2016)
	Indoor	50	Guangzhou, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	30	0,01-0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	90	0,01-0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	60	-	Peng et al. (2012)

⁹ Sistema Automatizado de Identificación y Cuantificación mediante Base de Datos para cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Tabla 3 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Referencia
Ace	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	36	< 0,15	Mannino et al. (2008)
	Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	0,9	CRM	Gevao et al. (2007)
Acy	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	5,8	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	3,35	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	12,35	CRM	Bandowe et al. (2016)
	Indoor	50	Guangzhou , China	< 100	Soxhlet	GC-MS	50	0,01- 0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	190	0,01- 0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	155	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	5	11	Maertens et al. (2008)
	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	62	< 0,15	Mannino et al. (2008)
Flu	Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	0,4	CRM	Gevao et al. (2007)
	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC- UV/Vis and fluorescence detection	10	0,01	Amjadian et al. (2018)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	6,45	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	17,0	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63- 850	UAE	GC-MS	13	0,20	Franco et al. (2017)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	25,1	CRM	Bandowe et al. (2016)
	Indoor	50	Guangzhou , China	< 100	Soxhlet	GC-MS	150	0,01- 0,5	Wang et al. (2013)

Tabla 3 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Referencia
Flu	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	390	0,01- 0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	205	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	93	14	Maertens et al. (2008)
	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	69	< 0,15	Mannino et al. (2008)
	Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	2,2	CRM	Gevao et al. (2007)
Phe	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC- UV/Vis and fluorescence detection	350	1	Amjadian et al. (2018)
	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	-	2500	Wang et al. (2019)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	50	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	301	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63- 850	UAE	GC-MS	76	0,10	Franco et al. (2017)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	214,8	CRM	Bandowe et al. (2016)
	Indoor	50	Guangzhou , China	< 100	Soxhlet	GC-MS	560	0,01- 0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	1.860	0,01- 0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	1.650	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	1.480	11	Maertens et al. (2008)
Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	310	< 0,15	Mannino et al. (2008)	

Tabla 3 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Referencia
Phe	Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	30,9	CRM	Gevao et al. (2007)
Ant	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC- UV/Vis and fluorescence detection	29	0,1	Amjadian et al. (2018)
	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	-	230	Wang et al. (2019)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	56	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	8,48	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63- 850	UAE	GC-MS	41	0,15	Franco et al. (2017)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	35	CRM	Bandowe et al. (2016)
	Indoor	50	Guangzhou , China	< 100	Soxhlet	GC-MS	30	0,01- 0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	80	0,01- 0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	100	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	196	11	Maertens et al. (2008)
Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	47	< 0,15	Mannino et al. (2008)	
Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	6,1	CRM	Gevao et al. (2007)	
Flt	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC- UV/Vis and fluorescence detection	170	1	Amjadian et al. (2018)

Tabla 3 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Referencia
Flt	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	-	75	Wang et al. (2019)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	81	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	241	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63- 850	UAE	GC-MS	245	0,07	Franco et al. (2017)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	108,9	CRM	Bandowe et al. (2016)
	Indoor	50	Guangzhou , China	< 100	Soxhlet	GC-MS	730	0,01- 0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	3.190	0,01- 0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	1.715	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	235	< 0,15	Mannino et al. (2008)
Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	34,1	CRM	Gevao et al. (2007)	
Pyr	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC- UV/Vis and fluorescence detection	200	1	Amjadian et al. (2018)
	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	140	45	Wang et al. (2019)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	50,5	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	310	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)

Tabla 3 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Referencia
Pyr	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63-850	UAE	GC-MS	368	0,06	Franco et al. (2017)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	225	CRM	Bandowe et al. (2016)
	Indoor	50	Guangzhou, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	1.050	0,01-0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	3.650	0,01-0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	1.130	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	1.460	12	Maertens et al. (2008)
	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	236	< 0,15	Mannino et al. (2008)
B(a)A	Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	34,5	CRM	Gevao et al. (2007)
	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC-UV/Vis and fluorescence detection	53	0,1	Amjadian et al. (2018)
	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	150 (B(a)A+Chry)	0,061	Wang et al. (2019)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS-DB/GC-MS	56	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	38,9	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63-850	UAE	GC-MS	90	0,39	Franco et al. (2017)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	47,6	CRM	Bandowe et al. (2016)
Indoor	50	Guangzhou, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	450	0,01-0,5	Wang et al. (2013)	

Tabla 3 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Referencia
B(a)A	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	1.460	0,01- 0,5	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	250	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	696	21	Maertens et al. (2008)
	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	40	< 0,15	Mannino et al. (2008)
	Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	22,9	CRM	Gevao et al. (2007)
Cry	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC- UV/Vis and fluorescence detection	130	1	Amjadian et al. (2018)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	102,5	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	95.9	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63- 850	UAE	GC-MS	219	0,21	Franco et al. (2017)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	125	CRM	Bandowe et al. (2016)
	Indoor	50	Guangzhou , China	< 100	Soxhlet	GC-MS	690	0,1-0,8	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	3.260	0,1-0,8	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	1.120	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	1.190	25	Maertens et al. (2008)
	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	168	< 0,15	Mannino et al. (2008)
Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	40,1	CRM	Gevao et al. (2007)	

Tabla 3 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Referencia
B(b)F	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC- UV/Vis and fluorescence detection	24	1	Amjadian et al. (2018)
	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	63 (b+k)	0,092	Wang et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	38,3	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63- 850	UAE	GC-MS	201	0,07	Franco et al. (2017)
	Indoor	50	Guangzhou , China	< 100	Soxhlet	GC-MS	730 (b+k)	0,1-0,8	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	2.700 (b+k)	0,1-0,8	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	840 (b+k)	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	1.660	19	Maertens et al. (2008)
	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	105	< 0,15	Mannino et al. (2008)
Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	76,9	CRM	Gevao et al. (2007)	
B(k)F	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC- UV/Vis and fluorescence detection	41	0,1	Amjadian et al. (2018)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	95	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	8,3	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63- 850	UAE	GC-MS	114	0,18	Franco et al. (2017)

Tabla 3 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fración (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Referencia
B(k)F	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	535	35	Maertens et al. (2008)
	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	52	< 0,15	Mannino et al. (2008)
	Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	96,0	CRM	Gevao et al. (2007)
B(a)P	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC- UV/Vis and fluorescence detection	43	0,5	Amjadian et al. (2018)
	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	48	0,092	Wang et al. (2019)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	110	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	26,4	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63- 850	UAE	GC-MS	147	0,12	Franco et al. (2017)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	21,8	CRM	Bandowe et al. (2016)
	Indoor	50	Guangzhou , China	< 100	Soxhlet	GC-MS	250	0,1-0,8	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	2.080	0,1-0,8	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	340	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	803	51	Maertens et al. (2008)
	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	46	< 0,15	Mannino et al. (2008)
Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	123,1	CRM	Gevao et al. (2007)	

Tabla 3 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Referencia
IP	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC- UV/Vis and fluorescence detection	38	0,01	Amjadian et al. (2018)
	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	38	0,38	Wang et al. (2019)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	48	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	14,4	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63- 850	UAE	GC-MS	89	0,16	Franco et al. (2017)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	50,9	CRM	Bandowe et al. (2016)
	Indoor	50	Guangzhou , China	< 100	Soxhlet	GC-MS	480	1,0	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	490	1,0	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	455	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	911	40	Maertens et al. (2008)
	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	59	< 0,15	Mannino et al. (2008)
	Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	25,4	CRM	Gevao et al. (2007)
DB(ah) A	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC- UV/Vis and fluorescence detection	52	0,1	Amjadian et al. (2018)
	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	21	0,14	Wang et al. (2019)

Tabla 3 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fración (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Referencia
DB(ah) A	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	2,99	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63-850	UAE	GC-MS	39	0,22	Franco et al. (2017)
	Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	39,4	CRM	Bandowe et al. (2016)
	Indoor	50	Guangzhou, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	230	1,0	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	470	1,0	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	95	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	185	54	Maertens et al. (2008)
	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	49	< 0,15	Mannino et al. (2008)
Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	16,2	CRM	Gevao et al. (2007)	
B(ghi)P	Outdoor	31	Erbil, Kurdistan, Iraq	< 100	UAE	HPLC-UV/Vis and fluorescence detection	52	0,1	Amjadian et al. (2018)
	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	79	0,078	Wang et al. (2019)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS-DB/GC-MS	80	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	35,2	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	17	Rio de Janeiro, Niterói, Brazil	< 63 / 63-850	UAE	GC-MS	337	0,37	Franco et al. (2017)
Outdoor	27	Kumasi, Ghana	< 250	ASE	GC-MS	99,4	CRM	Bandowe et al. (2016)	

Tabla 3 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fración (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Referencia
B(ghi)P	Indoor	50	Guangzhou, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	530	-	Wang et al. (2013)
	Indoor	20	Qingyang, China	< 100	Soxhlet	GC-MS	820	-	Wang et al. (2013)
	Indoor	13	Shanghai, China	< 50	ASE	GC-MS	585	-	Peng et al. (2012)
	Indoor	51	Ottawa, Canada	< 150	ASE	GC-MS	793	33	Maertens et al. (2008)
	Indoor	45	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	148	< 0,15	Mannino et al. (2008)
	Indoor	24	Kuwait, Kuwait	< 63	Soxhlet	GC-MS	300	CRM	Gevao et al. (2007)

Ftalatos

En referencia al análisis instrumental de los ftalatos, Ma et al. (2015) recogen en una revisión bibliográfica aquellos métodos de extracción y de análisis más comunes [134], que se recogen junto a otros en la tabla 4. La extracción se realiza habitualmente mediante UAE, líquido-líquido, sólido-líquido, Soxhlet y en algunos casos derivatizando [72]. Los disolventes más utilizados son diclorometano [91, 135], hexano [72], acetona [136], ciclohexano [137], dietil éter [72], metil tert-butil éter (MTBE) [138], tolueno [134], etil acetato [134] y hexano:acetona [125, 134]. Los sorbentes más utilizados durante la limpieza del extracto son Na₂SO₄ [137], sílica-gel [125], florisil [72, 91] y papel de filtro [136].

La detección de ftalatos a través de espectrometría de masas de único cuadrupolo (GC-MS, “Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry”) es la más ampliamente utilizada y se hace usando principalmente las relaciones de masa-carga (m/z) 163 y 149 para el monitoreo de ión único (SIM, “single ion monitoring”), en función del compuesto [139, 140]. El monitoreo de reacciones múltiples (MRM, “multiple reaction monitoring”) utiliza diferentes transiciones en función de si la técnica empleada es cromatografía de líquidos (LC, “Liquid Chromatography”) [141] o de gases (GC) [142] debido a la diferente “dureza” de la ionización en una y otra, así como a los diferentes voltajes de cono (LC) y voltajes de ionización (GC, en este trabajo se discute únicamente en base a la ionización electrónica, EI, “electronic ionization”).

Tabla 4. Extracción y análisis de ftalatos en polvo.

Comp.	PAI/PAE	n	Lugar	Fración (µm)	Extracción	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
DMP	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS-DB/GC-MS	17	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	30	Novi Sad, Serbia	< 250	Solid-liquid	GC-MS	10	0,002-0,011	Škrbić et al. (2016)
	Indoor	13	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	15.000 (mean)	< 9	Orecchio et al. (2013)
	Indoor	63	Bavaria, Berlin, and North Rhine-Westfalia, Germany	-	UAE	GC-MS	300	CRM	Fromme et al. (2013)
	Indoor	30	Stockholm, Sweden	-	Solid-liquid	GC-MS	100	-	Bergh et al. (2010)
DEP	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS-DB/GC-MS	14	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	30	Novi Sad, Serbia	< 250	Solid-liquid	GC-MS	6	0,002-0,011	Škrbić et al. (2016)
	Indoor	13	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	31.000 (mean)	< 9	Orecchio et al. (2013)
	Indoor	63	Bavaria, Berlin, and North Rhine-Westfalia, Germany	-	UAE	GC-MS	1.400	CRM	Fromme et al. (2013)
	Indoor	30	Stockholm, Sweden	-	Solid-liquid	GC-MS	4.200	-	Bergh et al. (2010)

Tabla 4 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracción	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
DEP	Indoor	120	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/ derivatización	GC-MS	4.980	4.000	Rudel et al. (2003)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC- MS	32	1-10	Anh et al. (2019)
DiBP	Indoor	63	Bavaria, Berlin, and North Rhine-Westfalia, Germany	-	UAE	GC-MS	20.000	CRM	Fromme et al. (2013)
	Indoor	30	Stockholm, Sweden	-	Solid-liquid	GC-MS	4.000	-	Bergh et al. (2010)
	Indoor	120	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/ derivatización	GC-MS	1.910	1.000	Rudel et al. (2003)
DBP	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC- MS	23	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	30	Novi Sad, Serbia	< 250	Solid-liquid	GC-MS	57	0,002- 0,011	Škrbić et al. (2016)
	Indoor	13	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	799.000 (mean)	< 9	Orecchio et al. (2013)
	Indoor	63	Bavaria, Berlin, and North Rhine-Westfalia, Germany	-	UAE	GC-MS	21.000	CRM	Fromme et al. (2013)
	Indoor	30	Stockholm, Sweden	-	Solid-liquid	GC-MS	130.000	-	Bergh et al. (2010)
	Indoor	120	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/ derivatización	GC-MS	20.100	24.000	Rudel et al. (2003)

Table 4 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracción	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
DBP	Indoor	10	North Carolina, USA	< 150	UAE	GC-MS	18.400	1	Wilson et al. (2001)
	Outdoor	30	Novi Sad, Serbia	< 250	Solid-liquid	GC-MS	2	0,002– 0,011	Škrbić et al. (2016)
BBzP	Indoor	13	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	99.000 (mean)	< 9	Orecchi o et al. (2013)
	Indoor	63	Bavaria, Berlin, and North Rhine- Westfalia, Germany	-	UAE	GC-MS	6.000	CRM	Fromme et al. (2013)
	Indoor	30	Stockholm , Sweden	-	Solid-liquid	GC-MS	17000	-	Bergh et al. (2010)
	Indoor	120	Massachu setts, USA	< 150	Soxhlet/+de rivatization	GC-MS	45.400	3.000	Rudel et al. (2003)
	Indoor	10	North Carolina, USA	< 150	UAE	GC-MS	67.700	1	Wilson et al. (2001)
DEHP	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS– DB/GC– MS	760	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	30	Novi Sad, Serbia	< 250	Solid-liquid	GC-MS	689	0,002– 0,011	Škrbić et al. (2016)
	Indoor	13	Palermo, Italy	-	Soxhlet	GC-MS	304.000 (mean)	< 9	Orecchi o et al. (2013)
	Indoor	63	Bavaria, Berlin, and North Rhine- Westfalia, Germany	-	Liquid- liquid, UAE	GC-MS	888.000	CRM	Fromme et al. (2013)

Table 4 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (µm)	Extracción	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
DEHP	Indoor	30	Stockholm, Sweden	-	Solid-liquid	GC-MS	1.100.000	-	Bergh et al. (2010)
	Indoor	120	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/derivatization	GC-MS	340.000	8.000	Rudel et al. (2003)

Alquilfenoles

No existen muchos trabajos que analicen de un modo sistemático alquilfenoles en polvo, si bien en la bibliografía consultada (tabla 5) la extracción suele hacerse por método Soxhlet y derivatización [72], UAE-líquido-líquido [91] y sólido-líquido [143]. Como disolventes se suelen emplear diclorometano [72, 91], hexano, metanol, agua, dietil éter [134] y acetona [143]. El sorbente más empleado es el florisil y cartuchos MCX (con grupos sulfónicos sobre fase reversa) [134].

Se usa la cromatografía de líquidos y de gases con detección mediante espectrometría de masas de alquilfenoles, que suele envolver iones *hija* (“daughter”) con m/z de 107, 133 y 147, entre otros [144].

Tabla 5. Extracción y análisis de alquilfenoles en polvo.

Comp.	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (µm)	Extracción	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
OP	Indoor	120	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/derivatization	GC-MS	-	200	Rudel et al. (2003)
	Indoor	40	Sapporo, Japan	-	Solid-liquid	GC-MS	4.300	2.200	Kanazawa et al. (2010)
NP	Indoor	120	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/derivatization	GC-MS	2.580	1.000	Rudel et al. (2003)
	Indoor	10	North Carolina, USA	< 150	UAE	GC-MS	8.440 (mean)	1	Wilson et al. (2001)

Bisfenol A

El análisis instrumental del BPA es muy similar al de los ftalatos, como puede observarse en la tabla 6. Dos grandes trabajos recogen los principales métodos utilizados para su análisis en el polvo. Son la extracción sólido-líquido [134], líquido-líquido [81], UAE [91] y la Soxhlet con derivatización [72]. Los disolventes orgánicos utilizados son diclorometano [72, 91, 134], hexano, ácido acético, dietil éter, acetona, etil acetato [134], metanol:agua (5:3) [81, 134] y los sorbentes para la limpieza el florisil, filtros de nylon y los cartuchos MCX[134], así como cartuchos C18 de extracción en fase sólida (SPE) [81, 91].

Su análisis a través de cromatografía de gases o de líquidos con impacto electrónico suele emplear para la detección con espectrometría de masas iones pesados, productos de una fragmentación ligera (m/z de 357, 227, 212, 191 y 133) [83]. Además, es habitual la derivatización de la molécula cuando se analiza mediante GC, si bien este pretratamiento se lleva a cabo con fines de mejora del pico [145]. La contaminación de fondo con BPA en los análisis es habitual y por ello se ha extendido el uso de material libre de este componente, como guantes de nitrilo, juntas metálicas y material de vidrio [145].

Tabla 6. Extracción y análisis de BPA en polvo.

Comp.	PAI/PAE	n	Lugar	Fración (μm)	Extracción	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
	Indoor	34	China	< 150	Solid-liquid	HPLC-MS/MS	330	0,5	Wang et al. (2015)
	Indoor	22	USA	< 150	Solid-liquid	HPLC-MS/MS	1500	0,5	Wang et al. (2015)
BPA	Indoor	35	India	< 150	Solid-liquid	HPLC-MS/MS	130	0,5	Wang et al. (2015)
	Indoor	14	Japan	< 150	Solid-liquid	HPLC-MS/MS	1.700	0,5	Wang et al. (2015)
	Indoor	28	Greece	< 150	Solid-liquid	HPLC-MS/MS	1.500	0,5	Wang et al. (2015)

Tabla 6 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracción	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
	Indoor	42	Colombia	< 150	Solid-liquid	HPLC-MS/MS	120	0,5	Wang et al. (2015)
	Indoor	22	Pakistan	< 150	Solid-liquid	HPLC-MS/MS	66	0,5	Wang et al. (2015)
	Indoor	12	Vietnam	< 150	Solid-liquid	HPLC-MS/MS	230	0,5	Wang et al. (2015)
	Indoor	16	South Korea	< 150	Solid-liquid	HPLC-MS/MS	720	0,5	Wang et al. (2015)
BPA	Indoor	17	Kuwait	< 150	Solid-liquid	HPLC-MS/MS	250	0,5	Wang et al. (2015)
	Indoor	23	Romania	< 150	Solid-liquid	HPLC-MS/MS	600	0,5	Wang et al. (2015)
	Indoor	120	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/ derivatization	GC-MS	-	0,5	Rudel et al. (2003)
	Indoor	10	North Carolina, USA	< 150	UAE	GC-MS	2.260 (mean)	1	Wilson et al. (2001)

PCBs

Los PCBs suelen ser extraídos mediante ASE [88, 126, 146], MAE [88, 147], UAE, Soxhlet [129, 148, 149] y extracción sólido-líquido [129]. Como disolventes se emplea hexano [146], hexano:acetona (1:1) [126] (3:1) [148], tolueno:hexano (1:1) [148], hexano:diclorometano (1:1) [149] y acetona:diclorometano:éter de petróleo [129] (tabla 7). Los sorbentes más recurrentes son columnas de sílica-gel [129, 149] y Na_2SO_4 + florisil [146]. Tras esto, se analizan generalmente con cromatografía de gases y espectrometría de masas de alta resolución (GC-HRMS), si bien también se suelen medir usando un detector de captura electrónica acoplado al cromatógrafo (GC-ECD), con una columna capilar de cuarzo (este método sólo proporciona información cuantitativa en base al tiempo de retención, no estructural) [88]. En referencia a los iones empleados, todos proceden de la dechloración en mayor o menor grado

de las moléculas, por lo que son de alto peso molecular; algunas relaciones m/z usadas son 326, 292, 256 y 186 [35].

Tabla 7. Extracción y análisis de PCBs en polvo.

Comp.	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (µm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
PCB 28	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	-	5,4	Wang et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	1,28	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	35	Sofia, Bulgaria	< 2000	Soxhlet	GC-MS	1,4	0,1	Dimitrova et al. (2013)
	Indoor	29	Germany	< 63	UAE/Soxhlet	GC-MS	100	2-8	Abb et al. (2010)
	Indoor	20	Wellington, New Zealand	< 25	ASE	GC-MS	2,3 (28+31)	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	10	Toronto, Canada	< 25	ASE	GC-MS	7,3 (28+31)	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Birmingham, UK	< 25	ASE	GC-MS	3,4 (28+31)	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Texas, USA	< 25	ASE	GC-MS	5,1 (28+31)	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	31	Singapore	-	MAE	GC-MS	0,2 (28+31)	0,2-1,0	Tan et al. (2007)
PCB 52	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	-	1,9	Wang et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	0,74	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)

Tabla 7 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
PCB 52	Outdoor	35	Sofia, Bulgaria	< 2000	Soxhlet	GC-MS	1,06	0,1	Dimitrova et al. (2013)
	Indoor	29	Germany	< 63	UAE/Soxhlet	GC-MS	60	2-8	Abb et al. (2010)
	Indoor	20	Wellington, New Zealand	< 25	ASE	GC-MS	1,4	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	10	Toronto, Canada	< 25	ASE	GC-MS	7,2	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Birmingham, UK	< 25	ASE	GC-MS	1,8	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Texas, USA	< 25	ASE	GC-MS	6,2	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	120	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/ derivatization	GC-MS	-	200	Rudel et al. (2003)
PCB 101	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	-	1,3	Wang et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	2,39	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	35	Sofia, Bulgaria	< 2000	Soxhlet	GC-MS	1,4	0,1	Dimitrova et al. (2013)
	Indoor	29	Germany	< 63	UAE/Soxhlet	GC-MS	35	2-8	Abb et al. (2010)
	Indoor	20	Wellington, New Zealand	< 25	ASE	GC-MS	1,6	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	10	Toronto, Canada	< 25	ASE	GC-MS	8,8	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Birmingham, UK	< 25	ASE	GC-MS	1,2	-	Harrad et al. (2009)

Tabla 7 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
PCB 101	Indoor	20	Texas, USA	< 25	ASE	GC-MS	8,7	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	31	Singapore	-	MAE	GC-MS	0,5	0,2-1,0	Tan et al. (2007)
PCB 118	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	1,4	0,39	Wang et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	2,74	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	35	Sofia, Bulgaria	< 2000	Soxhlet	GC-MS	0,6	0,1	Dimitrova et al. (2013)
	Indoor	20	Wellington, New Zealand	< 25	ASE	GC-MS	0,95	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	10	Toronto, Canada	< 25	ASE	GC-MS	8,7	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Birmingham, UK	< 25	ASE	GC-MS	0,92	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Texas, USA	< 25	ASE	GC-MS	5,5	-	Harrad et al. (2009)
PCB 153	Indoor	31	Singapore	-	MAE	GC-MS	0,3	0,2-1,0	Tan et al. (2007)
	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	2,0	0,39	Wang et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	2,24	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	35	Sofia, Bulgaria	< 2000	Soxhlet	GC-MS	1,9	0,1	Dimitrova et al. (2013)
	Indoor	29	Germany	< 63	UAE/Soxhlet	GC-MS	37,5	2-8	Abb et al. (2010)
	Indoor	20	Wellington, New Zealand	< 25	ASE	GC-MS	1,4	-	Harrad et al. (2009)

Tabla 7 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
PCB 153	Indoor	10	Toronto, Canada	< 25	ASE	GC-MS	9,9	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Birmingham, UK	< 25	ASE	GC-MS	1,2	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Texas, USA	< 25	ASE	GC-MS	7,1	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	31	Singapore	-	MAE	GC-MS	0,5 (153+132)	0,2-1,0	Tan et al. (2007)
	Indoor	120	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/ derivatization	GC-MS	-	200	Rudel et al. (2003)
PCB 138	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	-	1,3	Wang et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	3,19	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)
	Outdoor	35	Sofia, Bulgaria	< 2000	Soxhlet	GC-MS	2,5	0,1	Dimitrova et al. (2013)
	Indoor	29	Germany	< 63	UAE/Soxhlet	GC-MS	32,5	2-8	Abb et al. (2010)
	Indoor	20	Wellington, New Zealand	< 25	ASE	GC-MS	1,8	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	10	Toronto, Canada	< 25	ASE	GC-MS	9,5	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Birmingham, UK	< 25	ASE	GC-MS	1,1	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Texas, USA	< 25	ASE	GC-MS	6,5	-	Harrad et al. (2009)
PCB 180	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	0,60	0,0061	Wang et al. (2019)
	Outdoor	5	Buenos Aires, Argentina	-	UAE	GC-MS/MS	1,44	0,1-3 (CRM)	Cappelletti et al. (2019)

Tabla 7 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
PCB 180	Outdoor	35	Sofia, Bulgaria	< 2000	Soxhlet	GC-MS	1,7	0,1	Dimitrova et al. (2013)
	Indoor	29	Germany	< 63	UAE/Soxhlet	GC-MS	20	2-8	Abb et al. (2010)
	Indoor	20	Wellington, New Zealand	< 25	ASE	GC-MS	1,3	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	10	Toronto, Canada	< 25	ASE	GC-MS	6,8	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Birmingham, UK	< 25	ASE	GC-MS	0,89	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	20	Texas, USA	< 25	ASE	GC-MS	2,6	-	Harrad et al. (2009)
	Indoor	31	Singapore	-	MAE	GC-MS	0,2	0,2-1,0	Tan et al. (2007)

OPFRs

La extracción desde el polvo se realiza mediante extracción líquido-líquido [150], sólido-líquido [136] y UAE [150-154], usando como disolventes diclorometano [150], acetona [136], hexano:acetona (3:1) [151, 153, 154] y acetato de etilo, en función de la fracción que se desee obtener [34, 150, 155] (tabla 8). El “clean-up” que suele llevarse a cabo es no destructivo y empleando adsorbentes de florisil [150, 153, 154], sílica-gel [151], filtros de papel [136], alúmina y aminas primarias y secundarias [155]. La técnica de análisis más empleada es la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (modo SIM) o bien a detección nitrógeno-fósforo (NPD), así como la cromatografía de líquidos acoplada a un triple cuadrupolo (LC-MS/MS) [155]. En este sentido, algunos de las relaciones m/z más usadas para la detección y cuantificación de OPFRs son las 249 (TCEP), 299 (TBOEP), 381 (TDCPP), 326 (TPhP) y 368 (TCP) [150, 155].

Tabla 8. Extracción y análisis de OPFRs en polvo.

Comp.	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (µm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
TCEP	Indoor	10	Oslo, Norway	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	120	44,1	Kademoglou et al. (2017)
	Indoor	10	Reading, UK	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	873	44,1	Kademoglou et al. (2017)
	Indoor	12	Reading, UK	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	897	44,1	Kademoglou et al. (2017)
	Indoor	61	Oslo, Norway	-	UAE	GC-MS	445	170	Xu et al. (2016)
	Indoor	14	Barcelona, Spain	< 500	UAE	GC-MS/MS	481	0,05-10	Cristale et al. (2016)
	Indoor	33	Belgium	< 500	UAE	GC-MS	230	80	Van den Eede et al. (2011)
	Indoor	30	Stockholm, Sweden	-	Solid-liquid	GC-MS	6.700	-	Bergh et al. (2010)
TDCPP	Indoor	10	Oslo, Norway	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	344	21,9	Kademoglou et al. (2017)
	Indoor	10	Reading, UK	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	752	21,9	Kademoglou et al. (2017)
	Indoor	12	Reading, UK	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	1.274	21,9	Kademoglou et al. (2017)
	Indoor	14	Barcelona, Spain	< 500	UAE	GC-MS/MS	2.417	0,05-10	Cristale et al. (2016)
	Indoor	47	Iasi, Romania	< 500	UAE		70	CRM	Diru et al. (2012)
	Indoor	33	Belgium	< 500	UAE	GC-MS	360	80	Van den Eede et al. (2011)
	Indoor	30	Stockholm, Sweden	-	Solid-liquid	GC-MS	10.000	-	Bergh et al. (2010)

Tabla 8 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
TPhP	Indoor	10	Oslo, Norway	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	830	2,7	Kademogl ou et al. (2017)
	Indoor	10	Reading, UK	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	1.509	2,7	Kademogl ou et al. (2017)
	Indoor	12	Reading, UK	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	5.752	2,7	Kademogl ou et al. (2017)
	Indoor	61	Oslo, Norway	-	UAE	GC-MS	975	5	Xu et al. (2016)
	Indoor	14	Barcelona, Spain	< 500	UAE	GC-MS/MS	853	0,05- 10	Cristale et al. (2016)
	Indoor	33	Belgium	< 500	UAE	GC-MS	500	70	Van den Eede et al. (2011)
	Indoor	30	Stockholm , Sweden	-	Solid- liquid	GC-MS	1.900	-	Bergh et al. (2010)
TBOEP	Indoor	10	Oslo, Norway	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	18.364	53,3	Kademogl ou et al. (2017)
	Indoor	10	Reading, UK	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	8.070	53,3	Kademogl ou et al. (2017)
	Indoor	12	Reading, UK	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	32.700	53,3	Kademogl ou et al. (2017)
	Indoor	61	Oslo, Norway	-	UAE	GC-MS	7.471	90	Xu et al. (2016)
	Indoor	14	Barcelona, Spain	< 500	UAE	GC-MS/MS	-	0,05- 10	Cristale et al. (2016)
	Indoor	47	Iasi, Romania	< 500	UAE		1.550	CRM	Diru et al. (2012)
	Indoor	33	Belgium	< 500	UAE	GC-MS	2.030	60	Van den Eede et al. (2011)
Indoor	30	Stockholm , Sweden	-	Solid- liquid	GC-MS	87.000	-	Bergh et al. (2010)	

Tabla 8 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
EHDPHP	Indoor	10	Oslo, Norway	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	195	2,3	Kademogl ou et al. (2017)
	Indoor	10	Reading, UK	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	2.375	2,3	Kademogl ou et al. (2017)
	Indoor	12	Reading, UK	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	19.648	2,3	Kademogl ou et al. (2017)
	Indoor	61	Oslo, Norway	-	UAE	GC-MS	518,5	3	Xu et al. (2016)
	Indoor	14	Barcelona, Spain	< 500	UAE	GC-MS/MS	902	0,05- 10	Cristale et al. (2016)
	Indoor	30	Stockholm , Sweden	-	Solid- liquid	GC-MS	800	-	Bergh et al. (2010)
TEHP	Indoor	10	Oslo, Norway	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	178	9,5	Kademogl ou et al. (2017)
	Indoor	10	Reading, UK	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	157	9,5	Kademogl ou et al. (2017)
	Indoor	12	Reading, UK	< 250	UAE	GC-MS / LC-MS/MS	529	9,5	Kademogl ou et al. (2017)
	Indoor	61	Oslo, Norway	-	UAE	GC-MS	555,5	140	Xu et al. (2016)
	Indoor	14	Barcelona, Spain	< 500	UAE	GC-MS/MS	179,2	0,05- 10	Cristale et al. (2016)
	Indoor	30	Stockholm , Sweden	-	Solid- liquid	GC-MS	100	-	Bergh et al. (2010)
TCP	Indoor	61	Oslo, Norway	-	UAE	GC-MS	256,5	20	Xu et al. (2016)
	Indoor	33	Belgium	< 500	UAE	GC-MS	240	40	Van den Eede et al. (2011)
	Indoor	30	Stockholm , Sweden	-	Solid- liquid	GC-MS	600	-	Bergh et al. (2010)

Pesticidas

El análisis instrumental de pesticidas en polvo depende de la familia química a la que pertenezcan, si bien el enfoque multiresiduo obliga a desarrollar métodos que sean capaces de llegar a identificar diferentes contaminantes en un único proceso de extracción y análisis [35]. Según la bibliografía consultada, los compuestos más analizados (de entre los seleccionados para este trabajo) son la familia de los DDTs, los HCHs, clorpirifos y malatión (tabla 9). Hay algo menos de información sobre detección de HCB y los endosulfanes en polvo y, por último, no se encontró información sobre niveles de HCB y clorfenvinfos en esta matriz. Los principales métodos de extracción utilizados para los pesticidas organoclorados (DDTs, HCHs y HCB) son la extracción líquido-líquido y por UAE [91, 125, 148, 154, 156-158], MAE [147, 159]), ASE [126, 160, 161] y Soxhlet [72, 148, 154, 162, 163]. Por otro lado, los pesticidas organofosforados (malatión, clorpirifos) y con azufre (endosulfan) son extraídos mediante las mismas técnicas: sólido-líquido/UAE [91, 116, 156, 158, 164-166], MAE [159, 167], ASE [126], Soxhlet [72, 162]. Los disolventes utilizados son similares y comprenden acetona [165, 166], diclorometano, acetato de etilo:ciclohexano (3:1) [116], hexano:diclorometano (1:1) [147, 157], (1:2) [161], hexano:acetona (1:1) [125, 126, 148, 156, 158, 159, 164, 167], (3:1) [168], (4:1) [163] y agua destilada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [116] para pesticidas ácidos. Las principales columnas de limpieza son de sílica [125, 147, 148, 157, 158, 168], sílica + alúmina [159], Na_2SO_4 + sílica + alúmina [126], cromatografía de permeación en gel (GPC) [165], cromatografía de exclusión (SEC, “size-exclusion chromatography”) [116] para pesticidas no ácidos y “clean-up” en fase sólida (SPE, “solid phase extraction”) usando polivinilbenceno/poliestireno para los ácidos [116].

Tabla 9. Extracción y análisis de pesticidas en polvo.

Comp.	PAI/PAE	n	Lugar	Fración (µm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
HCB	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	-	0,0020	Wang et al. (2019)
	Outdoor	4	Lake Chaohu, China	-	MAE	GC-MS	4,39 (mean)	0,01	Ouyang et al. (2013)
	Outdoor	20	Xinxiang, China	-	UAE	GC-µ-ECD	1,39	0,04	Yang et al. (2011)
	Indoor	10	Eastern Zealand, Denmark	-	Soxhlet	GC-ECD	2	-	Bräuner et al. (2011)
	Indoor	18	Iasi, Romania	-	Soxhlet	GC-MS	0,75	CRM	Dirtu et al. (2010)
α-HCH	Outdoor	4	Lake Chaohu, China	-	MAE	GC-MS	3,23 (mean)	0,01	Ouyang et al. (2013)
	Indoor	47	Iasi, Romania	< 500	UAE			CRM	Dirtu et al. (2012)
	Indoor	31	Singapore	-	MAE	GC-MS	0,7 (mean)	0,2-1,0	Tan et al. (2007)
β-HCH	Outdoor	4	Lake Chaohu, China	-	MAE	GC-MS	1,33 (mean)	0,01	Ouyang et al. (2013)
	Indoor	47	Iasi, Romania	< 500	UAE			CRM	Dirtu et al. (2012)
	Indoor	10	Eastern Zealand, Denmark	-	Soxhlet	GC-ECD	2	-	Bräuner et al. (2011)
	Indoor	31	Singapore	-	MAE	GC-MS	2,2 (mean)	0,2-1,0	Tan et al. (2007)
γ-HCH	Outdoor	4	Lake Chaohu, China	-	MAE	GC-MS	1,46 (mean)	0,01	Ouyang et al. (2013)
	Indoor	47	Iasi, Romania	< 500	UAE		70	CRM	Dirtu et al. (2012)

Tabla 9 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
γ -HCH	Indoor	10	Eastern Zealand, Denmark	-	Soxhlet	GC-ECD	9	-	Bräuner et al. (2011)
	Indoor	31	Singapore	-	MAE	GC-MS	2,9 (mean)	0,2-1,0	Tan et al. (2007)
	Indoor	120	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/derivatization	GC-MS	-	400	Rudel et al. (2003)
	Indoor	10	North Carolina, USA	< 150	UAE	GC-MS	13 (mean)	1	Wilson et al. (2001)
δ -HCH	Outdoor	4	Lake Chaohu, China	-	MAE	GC-MS	0,69 (mean)	0,01	Ouyang et al. (2013)
	Indoor	31	Singapore	-	MAE	GC-MS	5,5 (mean)	0,2-1,0	Tan et al. (2007)
Malathion	Indoor	29	California, USA	< 150	UAE	GC-MID	-	10	Quirós-Alcalá et al. (2011)
	Indoor	504	California, USA	< 150	UAE	GC-MS	2.980 (max)	20	Harnly et al. (2009)
	Indoor	26	Oregon, USA	-	Solid-liquid	GC-MS	180	10	Rothlein et al. (2006)
	Indoor	41	New York, USA	-	Solid-liquid	GC-MS	-	50	Obendorf et al. (2005)
	Indoor	120	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/derivatization	GC-MS	-	200	Rudel et al. (2003)
	Indoor	156	Washington, USA	< 150	Size exclusion chromatography	GC-MS	30	12-55	Curl et al. (2002)
Chlorpyrifos	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	610	120	Wang et al. (2019)

Tabla 9 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
Chlorpyrifos	Indoor	29	California, USA	< 150	UAE	GC-MID	21,9	10	Quirós-Alcalá et al. (2011)
	Indoor	50 4	California, USA	< 150	UAE	GC-MS	9.810 (max)	20	Hamly et al. (2009)
	Indoor	26	Oregon, USA	-	Solid-liquid	GC-MS	130	10	Rothlein et al. (2006)
	Indoor	41	New York, USA	-	Solid-liquid	GC-MS		10	Obendorf et al. (2005)
	Indoor	51 3	Detroit, Iowa, Los Angeles, and Seattle (USA)	< 100	Soxhlet	GC-MS	888 (mean)	41,7	Colt et al. (2004)
	Indoor	12 0	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/derivatization	GC-MS	-	200	Rudel et al. (2003)
	Indoor	15 6	Washington, USA	< 150	UAE	GC-MS	40	12-55	Curl et al. (2002)
	Indoor	49	Washington, USA	< 150	UAE	GC-MS	370	13-27	Fenske et al. (2002)
Indoor	10	North Carolina, USA	< 150	UAE	GC-MS	578 (mean)	1	Wilson et al. (2001)	
2,4'-DDE	Outdoor	4	Lake Chaohu, China	-	MAE	GC-MS	0,77 (mean)	0,02	Ouyang et al. (2013)
	Indoor	10	Eastern Zealand, Denmark	-	Soxhlet	GC-ECD	6	-	Bräuner et al. (2011)
4,4'-DDE	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	-	1,4	Wang et al. (2019)
	Outdoor	60	Novi Sad, Serbia	< 2000	ASE	GC- μ ECD and GC-MS	1,29	0,003-0,010	Škrbić et al. (2019)

Tabla 9 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
4,4'- DDE	Outdoor	4	Lake Chaohu, China	-	MAE	GC-MS	5,52 (mean)	0,01	Ouyang et al. (2013)
	Indoor	10	Eastern Zealand, Denmark	-	Soxhlet	GC-ECD	86	-	Bräuner et al. (2011)
	Indoor	50 4	California, USA	< 150	UAE	GC-MS	305 (max)	20	Harnly et al. (2009)
	Indoor	31	Singapore	-	MAE	GC-MS	3,3	0,2-1,0	Tan et al. (2007)
	Indoor	51 3	Detroit, Iowa, Los Angeles, and Seattle (USA)	< 100	Soxhlet	GC-MS	43 (mean)	20,8	Colt et al. (2004)
	Indoor	12 0	Massachus etts, USA	< 150	Soxhlet/ derivatiz ation	GC-MS	-	200	Rudel et al. (2003)
Indoor	10	North Carolina, USA	< 150	UAE	GC-MS	101 (mean)	1	Wilson et al. (2001)	
2,4'- DDD	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	32,5	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	4	Lake Chaohu, China	-	MAE	GC-MS	0,54 (mean)	0,01	Ouyang et al. (2013)
2,4'- DDT + 4,4'- DDD	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	42	1-10	Anh et al. (2019)
	Outdoor	60	Novi Sad, Serbia	< 2000	ASE	GC- μ ECD and GC-MS	0,35 (DDD)	0,003- 0,010	Škrbić et al. (2019)
	Outdoor	4	Lake Chaohu, China	-	MAE	GC-MS	4,29 (mean)	0,01	Ouyang et al. (2013)
	Indoor	10	Eastern Zealand, Denmark	-	Soxhlet	GC-ECD	130,75	-	Bräuner et al. (2011)
Indoor	31	Singapore	-	MAE	GC-MS	1,3 (DDD)	0,2-1,0	Tan et al. (2007)	

Tabla 9 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
2,4'- DDT + 4,4'- DDD	Indoor	12 0	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/ derivatization	GC-MS	-	200	Rudel et al. (2003)
	Outdoor	24	Northern Vietnam	< 100	UAE	AIQS- DB/GC-MS	44	1-10	Anh et al. (2019)
	Indoor	28	Brisbane and Canberra, Australia	< 1000	ASE	GC-MS/MS	15	0,54	Wang et al. (2019)
	Outdoor	60	Novi Sad, Serbia	< 2000	ASE	GC- μ ECD and GC-MS	1,74 (DDX)	0,003-0,010	Škrbić et al. (2019)
	Outdoor	60	Novi Sad, Serbia	-	ASE	GC- μ ECD and GC-MS	1,87 (DDX)	0,003-0,011	Škrbić et al. (2017)
	Outdoor	4	Lake Chaohu, China	-	MAE	GC-MS	3,85 (mean)	0,01	Ouyang et al. (2013)
	Indoor	47	Iasi, Romania	< 500	UAE		1125 (DDX)	CRM	Dirtu et al. (2012)
4,4'- DDT	Indoor	10	Eastern Zealand, Denmark	-	Soxhlet	GC-ECD	44,5	-	Bräuner et al. (2011)
	Indoor	18	Iasi, Romania	-	Soxhlet	GC-MS	1050 (DDX)	CRM	Dirtu et al. (2010)
	Indoor	29	Germany	< 63	UAE/Soxhlet	GC-MS	60 (DDX)	2-8	Abb et al. (2010)
	Indoor	50 4	California, USA	< 150	UAE	GC-MS	1850 (max)	20	Harnly et al. (2009)
	Indoor	31	Singapore	-	MAE	GC-MS	11	0,2-1,0	Tan et al. (2007)
	Indoor	51 3	Detroit, Iowa, Los Angeles, and Seattle (USA)	< 150	Soxhlet	GC-MS	343 (mean)	20,8	Colt et al. (2004)
	Indoor	12 0	Massachusetts, USA	< 150	Soxhlet/ derivatization	GC-MS	279	200	Rudel et al. (2003)

Tabla 9 (cont.)	PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)	LOD (ng/g)	Ref.
4,4'- DDT	Indoor	10	North Carolina, USA	< 150	UAE	GC-MS	73 (mean)	1	Wilson et al. (2001)
α - endosul fan	Indoor	2	Cape Town, South Africa	-	Solid- liquid	GC-MS	30 (both?)	-	Dalvie et al. (2014)
	Outdoor	4	Lake Chaohu, China	-	MAE	GC-MS	2,42 (mean)	0,01	Ouyang et al. (2013)
	Outdoor	1	Crete, Greece	-	MAE	GC-ECD	2,7	0,06	Balayiann is et al. (2009)
β - endosul fan	Outdoor	4	Lake Chaohu, China	-	MAE	GC-MS	2,35 (mean)	0,01	Ouyang et al. (2013)
	Outdoor	1	Crete, Greece	-	MAE	GC-ECD	1,4	0,08	Balayiann is et al. (2009)

Nicotina

La extracción de nicotina desde la matriz de polvo se realiza siguiendo protocolos puestos a punto para otras matrices biológicas tales como el pelo que conllevan basificación del disolvente usado para facilitar su existencia en forma protonada [106], o bien la extracción en fase protonada directamente sin modificación del pH [169] (tabla 10). El uso de paños humedecidos en disolvente orgánico para recoger el polvo se puede acompañar de ácido ascórbico para impedir su degradación [170]. En cualquiera de los casos, la extracción se realiza mediante ASE [112], UAE [111] y líquido-líquido [106, 170], la separación por centrifugación en metanol, acetato de etilo o dietil éter, la filtración y es frecuente el uso de disolventes pesados (“keepers”) como octanol o isooctano para evitar la volatilización de la nicotina durante la evaporación

del disolvente [106, 112] (tabla 16). El uso de cromatografía de gases está extendido como técnica acoplada a diferentes detectores tales como la trampa de iones, el análisis de energía térmica (TEA, “termal energy analysis”), la detección NPD (“nitrogen-phosphorus detection”) y el detector de quimioluminiscencia de nitrógeno (NCD, “nitrogen chemoluminiscence detection”) [112]. Mediante GC-MS, las relaciones m/z de 162 y 133 son habituales de cara a la detección (modo SIM) [106].

Tabla 10. Extracción y análisis de nicotina en polvo.

PAI/PAE	n	Lugar	Fracción (μm)	Extracc.	Técnica	Mediana (ng/g)		LOD (ng/g)	Ref.
						No fumador	Fum.		
Nicotine	Indoor	37	Baltimore , USA	Solid- liquid	Isotope dilution GC- MS	11.700	43.400	20,0	Kim et al. (2008)
	Indoor	8	-	ASE	GC-MS and GCxGC- NCD	1.910	14.700	15,8	Ramírez et al. (2012)
	Indoor	469	California USA	UAE	GC-MS	314	1.730	20,0	Whitehe ad et al. (2009)
	Indoor	49	San Diego, USA	Solid- liquid	GC-MS	1,82 $\mu\text{g m}^{-2}$	6,85 $\mu\text{g m}^{-2}$	2.000	Matt et al. (2004)

1.4. Vías de exposición a contaminantes orgánicos a través del polvo

Conocer la distribución de los compuestos químicos en el PAI a través de su monitoreo es vital para el análisis de la exposición. Se trata de aproximar qué proporción de la contaminación del exterior entra en contacto con el cuerpo humano y altera su homeostasis, produciendo enfermedades [171].

Según Wild, el concepto que ilustra dicha afectación del organismo por el entorno es el *exposoma*, una combinación de los términos “exposición” y “genoma” que da cuenta de las múltiples exposiciones a las que cada persona se ve sometida durante su vida, desde el periodo fetal hasta su muerte [172]. El monitoreo de contaminantes en el entorno y en el organismo (biomonitoreo) permitirá acercarse a la caracterización completa del exposoma [171].

La evaluación de la exposición implica también el estudio de modelos que ayuden a entender los fenómenos de la adsorción y desorción de los contaminantes al polvo, como la isoterma de Langmuir [38, 173] o el uso de modelos de partición entre las fases particulada y gaseosa que ayudan, a través de coeficientes (K_{oa}^{10} , K_{ow}^{11}), a dilucidar las principales vías de exposición y la sugerencia de prioridades de cara a la regulación química [39]. Los mecanismos de exposición son tremendamente complejos y dependen de dicha distribución entre la fase gaseosa, las partículas aéreas, el polvo depositado y las superficies expuestas, llamados *microambientes*. El parámetro termodinámico K_{oa} está altamente correlacionado con la partición ambiental entre los microambientes de interior, hasta el punto de que la determinación de una de las fracciones de masa en uno de esos microambientes para una familia de compuestos permite

¹⁰ K_{oa} : coeficiente de partición en el equilibrio para un SVOC entre las fases octanol y gaseosa. Se corresponde con la masa de SVOC disuelta en octanol por volumen de octanol normalizada con la concentración en masa del SVOC gaseoso

174. Weschler, C.J. and W.W. Nazaroff, *SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways*. Indoor Air, 2012. **22**(5): p. 356-377..

¹¹ K_{ow} : coeficiente de partición en el equilibrio para un SVOC entre las fases octanol y agua.

174. Ibid.

estimar las otras dos fracciones para ese mismo conjunto de datos [40]. Dicho de otro modo. Este tipo de estimaciones pueden ayudar a comprender qué mecanismos rigen la dinámica de los SVOCs en el interior y, con ello, la influencia sobre la exposición humana y la absorción hacia el interior del cuerpo [38].

Las barreras naturales que evitan la entrada de agentes patógenos al interior del cuerpo (piel, mucosas, pelo) no son tan efectivas a nivel molecular como microbiano, y esto supone una mayor facilidad de entrada de los contaminantes químicos (no sólo orgánicos, sino también inorgánicos, como metales pesados y óxidos de nitrógeno). Esta mayor permeación se da a varios niveles y hace que el polvo sea un vehículo idóneo para la incorporación de sustancias tóxicas a través de la inhalación, la ingestión y el contacto dérmico [26]. A este hecho hay que sumarle otros factores que hacen que la exposición aumente y que por tanto incrementan el riesgo asociado, como el tiempo medio que cada persona pasa en ambientes de interior con elevados niveles de contaminación, las actividades que resuspenden las partículas contaminadas y las propias emisiones que en dicho ambiente se dan [5].

1.4.1. Inhalación

La exposición en interiores a través de la inhalación está insuficientemente caracterizada, teniendo en cuenta la gran cantidad de partículas de polvo a las que el ser humano está expuesto a diario (10.000 L de aire inhalados por una concentración de partículas PM_{2.5} de hasta 54 µm m⁻³) [26]. Existe un criterio para clasificar las partículas de polvo en función del lugar de los pulmones en que las diferentes fracciones se depositan [12]: fracción inhalable (el total de partículas incorporadas a través de nariz y

boca), extratorácica (la fracción que no pasa de la faringe), torácica (se suele identificar con la fracción PM₁₀, la que va más allá de la laringe) y respirable (la fracción que llega hasta los alveolos). La deposición de estas partículas depende de las características fisicoquímicas del aerosol y de la morfología de las vías respiratorias, que a su vez dependen de factores como la distribución de tamaños, los diámetros de partícula (las más finas tienen más probabilidad de llegar a zonas más internas del tracto respiratorio), hidrofobicidad, higroscopía, las ramificaciones y el ángulo de los conductos respiratorios, el patrón de respiración, etc. La evaluación de estos parámetros a través de montajes experimentales y monitoreo de contaminantes es compleja y esto hace que la investigación se centre más en aspectos teóricos, como modelados que son cada vez más sofisticados y multidisciplinarios [171, 175].

1.4.2. Ingestión

La ingestión y el contacto dérmico son también aportes importantes a la exposición total en seres humanos. La vía oral es especialmente importante a través del agua, alimentos, objetos, suelo y polvo, y numerosos estudios apuntan que es la principal ruta de exposición para familias de contaminantes como los PBDEs o ftalatos a través del PAI [176-178]. En concreto, en la población infantil se da con más facilidad (hasta 2.5 veces más cantidad que en adultos) debido a su cercanía al suelo y el tiempo pasado en ambientes de interior, y por ello se considera un sector más vulnerable [5, 179, 180]. Según recoge Maertens en su revisión sobre la mutagenicidad del PAI y corroboran estudios más recientes [181], las niñas y niños ingieren entre 50 y 100 mg de polvo al día, cantidad muy superior a los 0.56 mg que ingiere un adulto [5]. Una vez ingerido el polvo, solo una fracción de los contaminantes adsorbidos a él es asimilada por el cuerpo a través del estómago, intestino e hígado y pasa al torrente sanguíneo [174]. Esta fracción

se denomina biodisponible, y hay discusión acerca de si considerar el 100% de la carga de contaminantes en el polvo como asimilable es poco realista y ciertos estudios enfocan el estudio de la exposición haciendo medidas de los contaminantes en fluidos gastrointestinales [182]. Sin embargo, sí que hay acuerdo en que la fracción menor de 250 μm es la que es más propensa a ser ingerida [81, 181, 182].

1.4.3. Absorción dérmica

Tanto los contaminantes en fase aérea como el polvo acumulado sobre superficies puede suponer, a su vez, un factor de exposición dérmica: los compuestos adsorbidos en el polvo pasan, en función de su liposolubilidad, a través de la piel [183]. Si bien los coeficientes de transferencia no están nada bien caracterizados aún, el fenómeno de la transferencia por contacto sí está bien documentado y puede darse de modo intercelular, transcelular y a través de los folículos pilosos y las glándulas sudoríparas (se ha encontrado mayores tasas de absorción de contaminantes en la región de la cabeza, con una mayor densidad de folículos y un grosor menor de las barreras celulares) [174]. La vía de exposición transdérmica es frecuentemente infravalorada en los estudios sobre exposición y en ocasiones puede ser más importante que la propia inhalación, ya que los contaminantes pasan al torrente sanguíneo sin encontrar en el camino las defensas que las otras vías pueden aportar (mucosas, pelo, pH que facilita la degradación, enzimas desintoxicantes, etc.) [174].

1.4.4. Evaluación de la exposición

En estudios de exposición debe diferenciarse entre incorporación (“intake”) de contaminantes y absorción (“uptake”) de los mismos. El primer

concepto hace referencia a la entrada de los compuestos en el organismo, mientras que el segundo se refiere a su asimilación o retención a nivel fisiológico, de modo que dicha exposición se puede considerar ya como interna [10]. La estimación del “intake” se hace a través de diferentes fases, que se resumen en:

1. Estimación de la incorporación y absorción de contaminantes. Se realiza a través de modelos de fugacidad y de equilibrios de partición entre fases (la fugacidad es una función termodinámica que sustituye a la presión parcial cuando se tratan gases reales). A grandes rasgos, estos modelos utilizan las concentraciones o fracciones de masa de las partículas o contaminantes estudiados para aproximar proporciones de ingesta, inhalación o absorción dérmica desde sus propiedades fisicoquímicas.

2. Medidas de interior / biomonitorio en matrices humanas. Desde los años 2000 diferentes programas de biomonitorio (la Encuesta Nacional de Examen de la Salud y la Nutrición, NHANES, y el Estudio Medioambiental Alemán, GerES) han demostrado la relación entre la presencia de contaminantes exógenos en el PAI (algunos de ellos persistentes, como los PCBs o DDTs) y su incorporación al cuerpo humano. Así, la determinación de los niveles de contaminantes en el organismo ayuda a evaluar la efectividad de medidas y regulaciones implementadas para disminuir la exposición a ellos (concentraciones pasadas y actuales), o bien a seguir la presencia y exposición de contaminantes nuevos o sustitutos de antiguas formulaciones químicas. Algunas de las familias que se han encontrado en diferentes matrices biológicas (sangre, pelo, leche materna, heces) y en elementos de interior (polvo, objetos, alimentos) son los PCBs, ftalatos, PBDEs y sus respectivos sustitutos bromados, organofosforados y perfluorocarbonados. La contribución del polvo a los niveles de contaminantes en el cuerpo humano no sólo hace a esta matriz apta para su

utilización como indicador de la exposición sino también como herramienta en estudios epidemiológicos [10, 184]. Bonvallot et al. elaboraron una lista con los compuestos encontrados en mayor proporción, siendo estos los ftalatos, pesticidas, parafinas cloradas de cadena corta, PFCs, PBDEs, organoestannanos, PCBs y PAHs [37]. Esta abundante variedad de familias lleva a diferentes autores a proponer una metodología de análisis multirresiduo que permita analizarlos al mismo tiempo y estudiar a través de una evaluación de riesgo acumulado los posibles efectos sinérgicos derivados de la adición de sus propiedades tóxicas [37, 185]. Más adelante se analiza también el uso de valores de referencia en este tipo de trabajos de control y seguimiento de contaminantes.

3. Estimación de la exposición desde los diferentes microambientes de interior / vías de incorporación. Una vez se concretan los contaminantes de estudio prioritario y su relación con los niveles en el organismo, se llevan a cabo los modelados y estudios empíricos sobre exposición. Estos permiten determinar qué factores potencian o disminuyen la ingestión, inhalación o absorción dérmica de los compuestos desde las fases gaseosa, particulada aérea y polvo depositado en el ambiente de interior. Algunos de estos factores son: reacciones paralelas derivadas de procesos industriales (lícitos o ilícitos); superficies que contienen grasa de la piel (son manipuladas frecuentemente con las manos o a piel descubierta) y que acumulan más fácilmente compuestos liposolubles (el polvo y su alto contenido en células epidérmicas se incluye en esta categoría); la cantidad de ropa que se lleve puesta (y su composición y contenido de compuestos); y la limpieza de la zona en el ambiente de estudio justo después de la exposición, entre otros. Así, hay trabajos que reportan que la concentración de un compuesto en el polvo puede utilizarse para estimar su concentración en la fase particulada

aérea (si se posee información sobre el número de partículas en suspensión) y que este método puede ser aplicado casi a cualquier SVOC [186].

1.5. Evaluación del riesgo

El estudio de la exposición humana tiene como objetivo principal conocer las causas y comprender las consecuencias medioambientales y para la salud derivadas del contacto con elementos tóxicos. Esto, a su vez, permite identificar y reducir (o solventar, en su mejor caso) dichos problemas [187]. La figura 13 engloba todo el proceso de evaluación de la exposición y del riesgo, pues si bien es cierto que se manejan por separado son parte de un mismo continuo *exposición-enfermedad*. El proceso de evaluación de riesgo consiste en:

a) Concretar cuál es el peligro a través del análisis de tumores (humanos y animales), de las propiedades fisicoquímicas, toxicocinéticas, metabólicas y carcinogénicas, del modo de acción del contaminante.

b) Estudiar la dosis-respuesta característica del compuesto a través de la estandarización de diferentes regímenes dosimétricos que, después, serán extrapolados a menores dosis y a diferentes escenarios de exposición humana.

c) Evaluar la exposición, tanto a través del diseño de modelos como del análisis de datos obtenidos de modo empírico (cuánto, cómo, en función de qué).

d) Caracterizar el riesgo. Recopilación de toda la información obtenida y comparación con estándares.

Los dos primeros pasos en la evaluación del riesgo son la identificación del riesgo (contaminante de estudio, fuentes de emisión) y el estudio de la respuesta asociada a la dosis (toxicidad), respectivamente. El tercer paso es la evaluación de la exposición a dicho riesgo, que da una idea

cuantitativa de la cantidad de contaminantes que un perfil determinado de persona (edad, región del planeta en la que vive, condición socioeconómica...) incorpora a su organismo. La evaluación del riesgo asociado a esa exposición hace referencia a qué peligros conlleva esa cantidad en términos de efectos: reacciones alérgicas, asma, neurotoxicidad, disrupción endocrina, carcinogénesis (figura 19). El estudio pasa necesariamente por la comprensión del proceso de contacto y los mecanismos subyacentes a él, así como otros factores causantes o de prevención [188].

Así, el monitoreo de contaminantes tanto en el entorno (monitoreo ambiental) como en matrices biológicas (biomonitoreo) son parte de la recolección de datos que después se emplean para valorar la exposición y el riesgo; se lleva a cabo para definir puntos de referencia, tendencias, efectos acumulativos e influencias antropogénicas [189]. El biomonitoreo no sólo se enfoca a contaminantes sino también a biomarcadores de exposición (metabolitos), marcadores químicos (aductos de ADN o proteínas) y biológicos (enzimas).

La US-EPA concreta¹² que la evaluación de la exposición pasa también por la “consideración del tamaño y la naturaleza de las poblaciones expuestas y la magnitud, frecuencia, duración y rutas de exposición, así como la evaluación de la naturaleza de las poblaciones expuestas”.

¹² *Reference Dose (RfD): Description and Use in Health Risk Assessments*. Background Document 1A. March 15, 1993. Disponible en: <https://www.epa.gov/iris/reference-dose-rfd-description-and-use-health-risk-assessments>

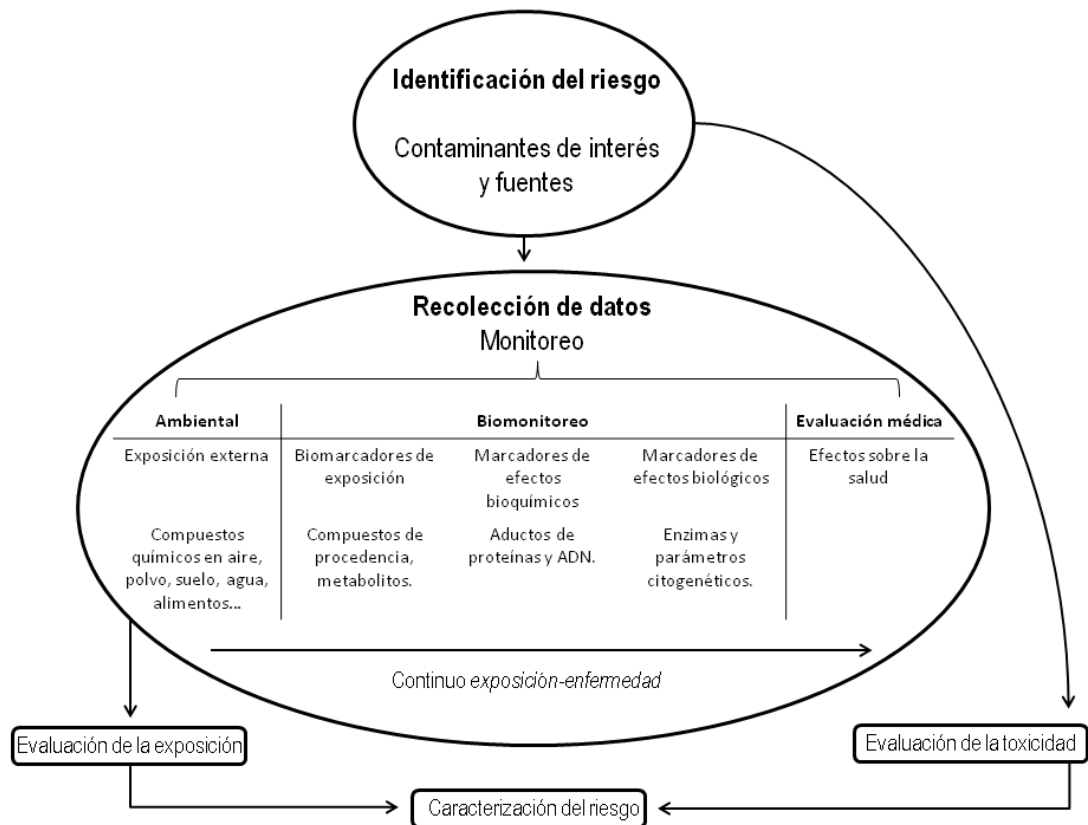


Figura 19. Evaluación de la exposición dentro del continuo exposición-enfermedad y el contexto de la evaluación de riesgo. Elaborado desde *Assessing Human Exposure to Organic Pollutants in the Indoor Environment* [10] y *Organic Contamination of Settled House Dust, A Review for Exposure Assessment Purposes* [6].

La caracterización del riesgo es un documento en el que se recogen de manera pormenorizada las conclusiones sobre la toxicidad de un compuesto, datos de los experimentos de dosis-respuesta (dosis de referencia, RfDs, “Reference Doses”) derivadas, curvas, factores de incertidumbre y modificación (UFs y MFs) usados..., estimaciones sobre la exposición (naturaleza, magnitud, población afectada, etc.), una discusión general de la certidumbre alcanzada y una comparación con la dosis estimada de exposición (EED, “estimated exposure dose”), que debe incluir todas las rutas y fuentes de exposición conocidas. Si la EED está por debajo de la RfD es muy probable que la necesidad de regulación sea baja.

El manejo del riesgo (“risk management”) puede considerarse como la última fase de este continuo exposición-enfermedad, y consiste en establecer un criterio o decisión de regulación de la sustancia o sustancias bajo estudio (figura 20). Para ello, se tienen en cuenta tanto los resultados de la evaluación de riesgo como factores sociales, legales, económicos y tecnológicos. Dado que estas circunstancias son coyunturales y específicas de cada caso analizado, frecuentemente se establecen diferentes dosis reguladoras (RgDs) para un mismo compuesto en diferentes actuaciones, y cada caso debe de ser analizado contrastando tanto las tónicas generales como criterios específicos del sitio que ayuden a comprender mejor los patrones de exposición¹³.

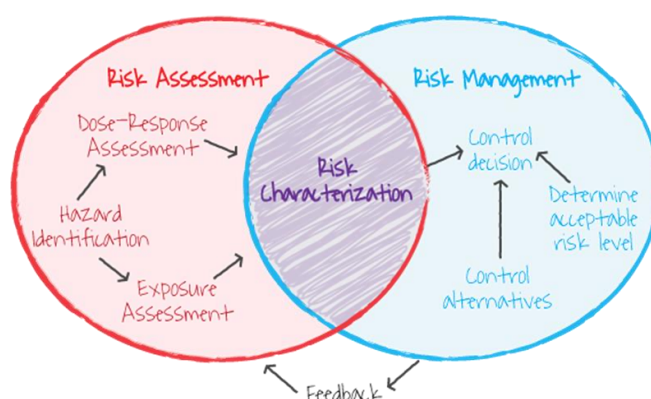


Figura 20. La evaluación del riesgo y su manejo son etapas diferenciadas que confluyen para caracterizarlo. Fuente: Biblioteca Nacional de Medicina de EEUU. ToxTutor, Evaluación de Riesgo. Disponible en: <https://toxxtutor.nlm.nih.gov/06-001.html>

¹³ Reference Dose (RfD): Description and Use in Health Risk Assessments. Background Document 1A. March 15, 1993. Disponible en: <https://www.epa.gov/iris/reference-dose-rfd-description-and-use-health-risk-assessments>

Un ejemplo muy ilustrativo del proceso lo abordan Lioy et al. (2006) en un trabajo en el que se analizan los métodos y resultados de los estudios que indagan en los efectos que tuvo la destrucción de las Torres Gemelas. Su derrumbe generó unas ingentes cantidades de polvo y humo que tuvieron efectos agudos y crónicos a corto y largo plazo sobre la población, y en el trabajo se analiza la reacción al desastre por parte de la ciencia medioambiental y de la exposición [187] (figura 21). En concreto, se hace una revisión bibliográfica y se ponen en perspectiva los procesos de exposición que tuvieron lugar al colapsar las torres, clasificándolos en cinco categorías con diferentes escalas espaciales, temporales, de tipos y concentraciones de gases y partículas emitidos, así como grupos de actividad y exposición (tabla 11).



Figura 21. El derrumbe de las Torres Gemelas y la exposición humana al humo y el polvo levantados con la fuerza del colapso. A y B) La inmensa nube de polvo y humo desde fuera y desde dentro. C) La exposición entre los bomberos que trabajaron durante el 11-S en las labores de rescate está siendo vinculada con propensión a problemas de corazón. Fotografía de Mario Tama (Getty Images). D) Imagen tomada desde la Estación Espacial Internacional el 11-S. La nube se extiende desde Manhattan hasta Brooklyn.

Tabla 11. Categorías temporales y espaciales para analizar los procesos de exposición que tuvieron lugar desde el derrumbe de las torres en adelante. Extraído de Lioy et al. (2006) [187].

Categoría	Periodo de tiempo	Fuente de contaminación predominante	Contaminantes y clases	Grupos de exposición primarios
1	9-11: 12 horas después del colapso de las Torres Gemelas.	Colapso		Trabajadores, empleados y residentes del WTC
		Quema de combustibles	Productos de combustión	Residentes locales
2	Días 1.5 al 2	Incendios	Gases evaporándose	Trabajadores de rescate, bomberos, policía
		Polvo y humo resuspendidos	Gases y partículas finas y supergruesas	Agentes federales
3	Días 3 al 13	Quema de combustibles	Productos de combustión	Prensa
		Incendios	Gases evaporándose	Residentes locales
4	Día 14 hasta 29 de diciembre de 2001	Polvo y humo resuspendidos	Gases y partículas finas, gruesas y supergruesas	Trabajadores de rescate, bomberos, policía
		Incendios residuales	Productos de combustión	Agentes federales
5	Interior: desde el 11-S en adelante	Polvo y humo resuspendidos	Gases y partículas finas y gruesas	Prensa
		Escombros retirados por maquinaria	Productos de combustión	Trabajadores de recuperación y reconstrucción
5	Interior: desde el 11-S en adelante	Polvo y humo resuspendidos	Partículas supergruesas	Residentes locales
		Polvo y humo resuspendidos	Partículas finas y gruesas	Bomberos y policía
				Trabajadores de recuperación y reconstrucción
				Residentes locales
				Bomberos y policía
				Trabajadores de la limpieza
				Residentes locales
				Empleados
				Visitantes del edificio

Las medidas que se tomaron de material particulado no incluyeron las partículas mayores de 10 μm , por no estar estas reguladas, y así tardó en comprenderse cuál era la fuente de los efectos agudos sobre la salud: una exposición muy fuerte puede hacer que incluso estas partículas en el rango de 10-50 μm pasen al tracto respiratorio superior e inferior. En efecto, la concentración de estas partículas gruesas era muy superior a lo esperado (tabla 12).

Tabla 12. Contribución de varios rangos de tamaño de partícula al PAI y PAE del World Trade Center. Extraído de Liroy et al. (2006) [187].

Diámetro de partícula (μm)	Interior (%)	Exterior (%)
< 2,5	0,40-0,80	0,88-1,33
2,5-10	0,20-2,30	0,30-0,40
10-53	20,1-78,5	34,6-46,6
>53	19,1-79,1	52,2-63,6

Otras variables tuvieron que ser consideradas para evaluar la exposición en el interior de los edificios, tales como la frecuencia y efectividad de los procesos de limpieza y resuspensión de las partículas, llegando al punto incluso de preparar protocolos que hicieron plantearse la misma definición de “ambiente seguro libre de contaminación”. En conclusión, hizo falta compilar mucha información acerca de los principales procesos de exposición, de sus tiempos y de sus causantes, a la vez que se tomaban decisiones, y aún queda por aprender sobre la experiencia para redefinir protocolos de actuación sobre qué medir, qué sector se encuentra más expuesto, cómo garantizar la seguridad de los trabajadores, etc.

El análisis de la exposición que se incluye en la presente Tesis pretende esbozar el grado de complejidad al que hay que enfrentarse cuando se pretende evaluar la exposición al polvo.

En el contexto del monitoreo de contaminantes orgánicos el protocolo seguido tradicionalmente ha sido establecer concentraciones de contaminantes que se consideran *aceptables*. Así, la evaluación del riesgo consiste en la comparación entre un valor experimental y una concentración fijada como *aceptable* o *segura*. Se hacen diferentes abordajes del problema en función del tipo de toxicidad que el contaminante presente: toxicidad **sistémica** o **carcinogénica-mutagénica**. La sistémica se aplica a los compuestos químicos que solo producen un efecto tóxico visible en el organismo si superan los mecanismos de homeostasis del mismo que tienden a anular y corregir su acción tóxica. La carcinogénica-mutagénica hace referencia a aquellos compuestos químicos que inducen procesos tóxicos de *no-umbral*¹⁴ en los que se da una respuesta carcinogénica o mutagénica independientemente del nivel de exposición alcanzado.

Es en este punto en el que el concepto de **umbral** cobra el valor que tiene a nivel de regulación: hay un intervalo de exposición, desde cero hasta dicho umbral, en el cual la probabilidad de experimentar un efecto tóxico por parte del organismo expuesto es prácticamente nula. Este valor se convierte en un número importante que ayuda a orientar tanto las políticas legislativas como las puramente medioambientales y de protección de la salud humana, que

¹⁴ Reference Dose (RfD): Description and Use in Health Risk Assessments. Background Document 1A. March 15, 1993. Disponible en:

<https://www.epa.gov/iris/reference-dose-rfd-description-and-use-health-risk-assessments>

deberían ir dirigidas y aplicarse principalmente a aquellos grupos más vulnerables.

De este modo, históricamente la comparación se ha hecho con valores de referencia y con dosis de referencia.

1.5.1. Comparación con valores de referencia

Morawska et al. explican cómo han de establecerse valores de referencia para cada compuesto en función de su distribución. Dichos valores pretenden “caracterizar los límites superiores (percentil 95) de **contaminación de fondo** de un contaminante en un momento dado”. Esta contaminación ambiental ha sido evaluada por diferentes programas como el Estudio Medioambiental Alemán (GerES), la Evaluación Nacional de Exposición Humana (NHEXAS) y el Estudio sobre la Exposición Infantil a Pesticidas en Minnesota (MNCPEs) [12]. El propio concepto de “valor de referencia” fue adaptado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) desde los “intervalos de referencia” para sustancias en fluidos biológicos en química clínica.

La población de referencia para el estudio debe ser lo suficientemente amplia para que sea representativa de la población general y permita implementar, a su vez, factores de confusión en los niveles del contaminante (edad, sexo, nutrición, hábito de fumar, etc.). Esto es, los niveles han de establecerse para diferentes grupos de la población de estudio si las concentraciones del contaminante se han encontrado de forma diferencial en dichos grupos. El procedimiento usado para el cálculo de los valores de referencia de contaminantes en el PAI es el mismo que el empleado para toxinas medioambientales en fluidos corporales [190]. Por todo esto, hace falta reseñar que los valores de referencia son obtenidos de un modo estadístico y no proceden de una base toxicológica; sólo pretenden describir a qué niveles se enfrenta la población que no está expuesta de un modo

directo a niveles altos de un contaminante específico [12]. En la figura 22 se recoge el procedimiento de recolección de información y definición del valor de referencia.

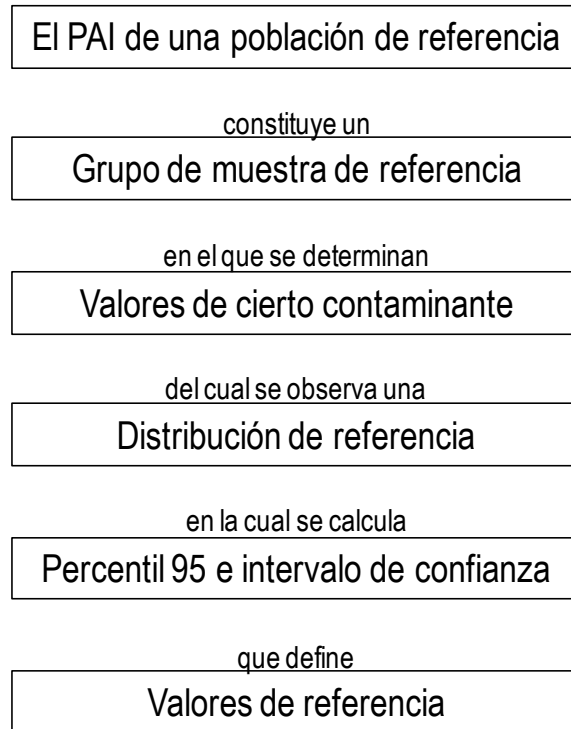


Figura 22. El concepto de valores de referencia para contaminantes en PAI. Extraído de Ewers *et al.*(1999) [190].

La comparación con los valores de referencia ha de hacerse con mucha cautela, ya que la composición del PAI varía enormemente en función de su origen y análisis, y dichos límites se calculan desde muestras reales. Así, los valores de referencia varían temporal y espacialmente para diferentes compuestos y, pese a que no poseen un significado para la salud ni implicación reguladora alguna, han de tenerse en cuenta en caso de que las concentraciones encontradas excedan los límites marcados [12].

1.5.2. Comparación con dosis de referencia y factores de potencia carcinogénica

La dosis de referencia (RfD) es entendida como un umbral de exposición identificable por debajo del cual no hay ningún efecto adverso observable. Se aplica a los compuestos químicos que producen toxicidad sistémica, que como se ha citado se evalúa de un modo diferente que la carcinogénica-mutagénica. Previo al establecimiento de la RfD como pauta a seguir, también se han usado conceptos como *ingesta diaria aceptable* (ADI, “acceptable daily intake”), *factor de seguridad* (SF, “safety factor”) y *margen de seguridad* (MOS, “margin of safety”)¹⁵.

El primero en establecerse fue el método ADI, que deriva del nivel de no-observación de efectos adversos (NOAEL, “non-observed adverse effects level”), calculado experimentalmente a través de estudios epidemiológicos en poblaciones humanas expuestas o de dosimetría sobre diferentes modelos de animales no humanos. Todos los diferentes niveles de efectos tóxicos reportados en la bibliografía son considerados, si bien se suele considerar aquel cuyo NOAEL es mayor. Esto conlleva cierta ambigüedad a la hora de considerar a aquellos efectos que, si bien no son tóxicos, si son observables.

El ADI se define como “la cantidad de un compuesto químico a la que una persona puede exponerse diariamente durante un periodo de tiempo sin sufrir un efecto perjudicial”. Este valor se ha usado de un modo frecuente para tomar decisiones sobre manejo del riesgo. El ADI se calcula sólo tras demostrar el efecto tóxico del compuesto de estudio, así como la selección del NOAEL adecuado, a través de la ecuación:

¹⁵ *Reference Dose (RfD): Description and Use in Health Risk Assessments*. Background Document 1A. March 15, 1993. Disponible en:

<https://www.epa.gov/iris/reference-dose-rfd-description-and-use-health-risk-assessments>

$$ADI (dosis humana) = \frac{NOAEL (dosis experimental)}{SF}$$

donde el factor de seguridad (SF) consiste en adiciones de factores de 10 en función del grado de incertidumbre asociado a los datos (1 si la respuesta en humanos está bien caracterizada, 10 si el estudio es sobre animales para dar cuenta de las diferencias de respuesta en seres humanos, 100 para incluir también la variación de la respuesta entre diferentes individuos humanos, e incluso 1.000 si la base de datos usada no está bien caracterizada).

Pese a los buenos resultados obtenidos por esta metodología ADI, se criticó la excesiva atención puesta en el desarrollo de los NOAEL y el dejar de lado la observación de otras zonas de interés de la curva dosis-respuesta (otros efectos a menores concentraciones, por ejemplo). También se cuestionó la propia definición de cuál es el efecto adverso que se observa, pues trabajos que correlacionan la toxicidad con efectos precursores –enzimáticos, por ejemplo- salen a la luz. Además, la propia potencia estadística de cada estudio (la capacidad del experimento de identificar genuinamente un efecto tóxico) está asociada al tamaño muestral, y este es diferente en los diversos estudios que se han llevado a cabo, lo cual los hace más o menos fiables ¹⁶.

El mismo concepto de “factor de seguridad” da la idea errónea de que existe un margen o umbral por debajo del cual la certeza de ausencia de

¹⁶ *Reference Dose (RfD): Description and Use in Health Risk Assessments*. Background Document 1A. March 15, 1993. Disponible en:

<https://www.epa.gov/iris/reference-dose-rfd-description-and-use-health-risk-assessments>

efectos deletéreos es absoluta, cuando no es así, ya que no existe una base experimental que lo confirme. En relación con este apunte lingüístico cabe citar otro conceptual: en estadística, la probabilidad no es certeza. Así, el ADI es considerado un estimador *suave* del riesgo, por lo que aunque un mayor valor conlleva un mayor riesgo, esto no significa que este se vaya a dar (y al revés para aquellos valores por debajo del ADI, cuyos límites pueden expandirse hasta un orden de magnitud). Por ello, su utilización en la toma de decisiones relacionadas con el manejo del riesgo ha de ser cauta y no conllevar la exclusión de otros factores importantes¹⁷.

El grupo de trabajo “RfD” de la US-EPA desarrolló los conceptos de dosis de referencia y de factor de incertidumbre (UF) en respuesta a los problemas derivados del uso del ADI. A través de la ecuación correspondiente, el NOAEL de un compuesto es modificado usando los UF y los factores de modificación (MF) de un modo similar a como se usaban los SF en el cálculo del ADI y obtiene la RfD, que se usa para caracterizar riesgos *no carcinogénicos*.

$$RfD = \frac{NOAEL}{(UF \cdot MF)}$$

que se expresa habitualmente en unidades de masa por kilogramo de peso corporal por día (mg/kg/día) y es entendido de un modo muy análogo al ADI (si bien las correcciones introducidas lo hacen más fiable): una estimación de la exposición diaria de una población humana para la cual no se espera riesgo de efectos deletéreos durante su vida. Del mismo modo, la RfD es considerada como un punto de referencia desde el cual valorar si una exposición (por frecuencia y/o magnitud) es significativa y supone un riesgo

¹⁷ Ibid.

para una población determinada. A priori, una dosis inferior a la RfD no supondrá efectos adversos sobre la salud y por tanto no se le prestará tanta atención a nivel de regulación (tanto legislativo como mediático). Sin embargo, y tal y como el propio grupo de trabajo “RfD” indica, “no debería considerarse de un modo categórico que toda dosis por debajo de la de referencia sea *acceptable* –libre de riesgo- y que aquella que excede dicho valor es *inacceptable* –o dará lugar a efectos adversos-”.

Respecto a los inconvenientes que el ADI mostraba, la RfD ha sido “blindada” con una ficha específica para cada compuesto en la cual se indica el nivel de confianza (alto, medio o bajo) que el comité evaluador atribuye a la estabilidad del valor RfD dado. Un grado de confianza alto indica que los datos de toxicidad en los que la RfD se apoya son sólidos y por tanto no es probable que dicho valor cambie con nuevos estudios al respecto. Así, se da un valor “alto” de confianza a las RfDs que se basan en estudios en poblaciones humanas ya que las diferencias entre modelos animales no influyen en el resultado final.

Mientras que la RfD se emplea para caracterizar riesgos no carcinogénicos, existen otros parámetros que ayudan a evaluar riesgos asociados a mutagenicidad y procesos de carcinogénesis. Uno de ellos es el factor de potencia asociado al cáncer (CSF, “carcinogenic slope factor”) [191, 192], que estima para cada vía de exposición la probabilidad de una respuesta carcinogénica por unidad de benzo[*a*]pireno incorporada al cuerpo.

1.5.3. Cálculo del riesgo asociado

La metodología seguida para llevar a cabo la evaluación del riesgo para la salud humana sigue el estándar de la US-EPA [193]. La incorporación

diaria (CDI, “chronic daily intake”) de contaminantes (carcinogénicos o no) a través de las diferentes vías de exposición al PAI (ingestión, inhalación y absorción dérmica) se realiza mediante una ecuación tipo:

$$CDI_{ingestión} = \frac{C_i \cdot IR \cdot ED \cdot EF \cdot CF}{AT \cdot BW}$$

siendo CF el factor de conversión y C_i la concentración del compuesto de estudio en el PAI (ng g^{-1}) y BW el peso corporal (kg). El resto de parámetros aparecen en la tabla 13 a título orientativo. Esta expresión es similar tanto para el cálculo de riesgos carcinogénicos como para los no carcinogénicos, con la diferencia ya citada de que los primeros no usan un valor umbral y los segundos utilizan la RfD [194].

Tabla 13. Algunos parámetros usados en la evaluación del riesgo para la salud humana. Extraído de Li et al. (2018) [191].

Definición	Unidad	Población infantil	Población adulta
Edad	Año	1-11	18-70
Frecuencia de exposición (EF)	Días año ⁻¹	185	180
Peso (BW)	kg	24	70
Duración de la exposición (ED)	Año	10	53
Tasa de ingestión (IR)	mg día ⁻¹	60	30
Área expuesta (SA)	cm ² día ⁻¹	2,800	5,700
Factor de adherencia a la piel (AF)	mg cm ⁻²	0.2	0.07

La suma de las diferentes CDI (inhalación, ingestión, absorción dérmica) ponderada con el CSF de un contaminante y con el factor de absorción gastrointestinal (GIABS_i), si cabe, y una unidad de riesgo por inhalación (IUR) proporciona un valor de riesgo carcinogénico (CR) para la salud [191]. La ecuación tipo es la siguiente:

$$CR = CR_{ingestión} + CR_{dérmico} + CR_{inhalación}$$

$$= \sum_{i=1}^n (CDI_{ing}) \cdot CSF_i + CDI_{derm} \cdot \left(\frac{CSF_i}{GIABS_i} \right) + CDI_{inh} \cdot IUR,$$

siendo *n* el número de compuestos incluidos en la evaluación.

Bajo la gran mayoría de regulaciones, un valor de riesgo por debajo de 10⁻⁶ indica un riesgo de cáncer definido como *aceptable*, mientras que entre 10⁻⁶ y 10⁻⁴ advierte de un potencial riesgo incrementado de cáncer; un valor por encima de 10⁻⁴ es indicador de un riesgo alto de cáncer [191]. La división de la población en sectores por edad, sexo u ocupación ayuda a concretar las diferentes situaciones de exposición y, con ello, los diferentes riesgos para la salud asociados. En el presente estudio, sin embargo, se emplean CSFs calculados para el benzo[*a*]pireno en las tres vías de exposición, pues el riesgo de cáncer se calcula usando los equivalentes tóxicos de los PAHs referidos a este compuesto.

En cuanto al riesgo no carcinogénico (no-CR), el cálculo es similar pero empleando las RfD para obtener un *índice de riesgo* (HI, “hazard index”) basado en un *cociente de riesgo* (HQ, “hazard quotient”), según la siguiente ecuación [191]:

$$HI = HQ_{ing} + HQ_{derm} + HQ_{inh} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{CDI_{ing}}{RfD_i} + \frac{CDI_{derm}}{RfD_i \cdot GIABS_i} + CDI_{inh} \cdot IUR \right)$$

Dado que las evaluaciones de riesgo se realizan en compuestos individuales, la legislación derivada de ellas (si es que existe) trata de regular ese compuesto químico en cuestión y no tiene en cuenta factores de composición de todos ellos en el medioambiente. Esto significa que las leyes que marcan los límites de la producción y vertido de productos cosméticos, pesticidas, biocidas, medicinas y aditivos alimentarios, entre muchos otros, no están preparadas para valorar el riesgo global que todos los contaminantes que tienen un modo tóxico de actuación similar suponen en conjunto. Las mezclas de contaminantes que se dan en el medio son en gran medida desconocidas, complejas e imprevisibles, y poco se sabe de los riesgos reales que suponen para la salud al generarse sinergias entre ellos, aún en bajas concentraciones [32]. Por ello, desde hace años se vienen definiendo prácticas de evaluación del riesgo acumulado (*cumulative risk assessment*) que tratan de dar una visión más completa y facilitadora de la toma de decisiones para el control de la contaminación. Algunas de ellas son los *factores de toxicidad equivalente* (TEFs, “toxic equivalence factors”) desarrollados para bifenilos policlorados (PCBs), dioxinas e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), el *índice de riesgo* (hazard index approach) o el *punto de divergencia* (PODI, “point of departure index”, una suerte de dosis crítica)¹⁸.

¹⁸Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA). *The EFSA's 7th Scientific Colloquium Report - Cumulative Risk Assessment of pesticides to human health: The Way forward*. Disponible en: <http://www.efsa.europa.eu/en/supporting/pub/en-117>

2. Objetivos

El **objetivo general** del presente trabajo de Tesis es el desarrollo de métodos multiresiduo para determinar la presencia y efectos de contaminantes orgánicos en polvo en distintos ambientes de interior.

Para ello, se divide en tres etapas: desarrollo metodológico, monitoreo ambiental y evaluación teórica de la exposición y el riesgo. La primera etapa trata la puesta a punto de un método de extracción multiresiduo de contaminantes orgánicos usando polvo como matriz analítica, y análisis de contaminantes mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de triple cuadrupolo (GC-MS/MS). Además, también se incluye un desarrollo de método para el muestreo y extracción de los mismo contaminantes orgánicos usando lavados nasales con suero fisiológico, unido al análisis de GC-MS/MS desarrollado en el punto previo. La segunda etapa utiliza el método desarrollado para el polvo para realizar el seguimiento de los contaminantes seleccionados en diferentes ambientes de interiores en Barcelona y en los campos Libertador y Sacha en el noreste ecuatoriano. La tercera y última etapa utiliza la información obtenida gracias al método de análisis para abordar la evaluación del riesgo a los contaminantes detectados. Los **objetivos específicos** de la Tesis son, por tanto:

1. Puesta a punto de un método de análisis multiresiduo sencillo, rápido y eficiente para la extracción cuantitativa de los 59 contaminantes seleccionados pertenecientes a diferentes familias químicas mediante GC-MS/MS.
 - a. En polvo de interior, con el objetivo de optimizar las condiciones de muestreo y extracción.

- b. En lavados nasales realizados con suero fisiológico, con el fin de evaluar la incorporación de contaminantes vía inhalación desde el polvo.
- 2. Evaluación del nivel de contaminación del polvo en ambientes de interior en dos zonas de estudio: Barcelona y la Amazonía ecuatoriana. Análisis de su distribución y niveles vinculándolos con el uso del espacio y el origen de los contaminantes (materiales, fuentes de contaminación antropogénica).
 - a. Barcelona. Análisis de PAI recogido en ambientes públicos (bibliotecas, museos, institutos) y privados (casas, coches).
 - b. Ecuador. Análisis de PAI recogido en casas situadas en una zona afectada por la actividad extractivista petrolera y el uso de pesticidas agrícolas.
- 3. Estimación de la incorporación de contaminantes asociados al PAI y evaluación del riesgo a nivel teórico desde los datos obtenidos y comparación con valores de referencia y estándares internacionales.

3. Resultados

3.1. Zonas de estudio

A título descriptivo es interesante comentar brevemente las principales características de las zonas en las que se tomaron las muestras que se incluyen en la presente Tesis, así como las gestiones que hubieron de llevarse a cabo para realizar cada estudio y su motivación dentro del marco de la química ambiental.

3.1.1. Barcelona

El desarrollo de método de análisis del PAI se llevó a cabo en el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC) de Barcelona y, por tanto, las primeras pruebas se hicieron en esta área metropolitana (figura 23). Se analizó el polvo de varias casas para comprobar los niveles esperados de cada contaminante y los resultados mostraron diferencias en el contenido de OPFRs con respecto a trabajos previos en el mismo área [152, 155].

Este hecho, y en mayor grado el interés por conocer la distribución de todos los otros compuestos integrados en el método llevó a comenzar un muestreo de diferentes ambientes de interior. Barcelona es una ciudad grande con más de 1.5 millones de habitantes y el área metropolitana en la que se haya circunscrita posee más de 5 millones de habitantes e incluye en su parte más próxima a L'Hospitalet, Cornellà, Sant Boi, Esplugues, Sant Feliu y El Prat del Llobregat, Sant Just Desvern, Sant Joan Despí, Badalona, Santa Coloma de Gramenet y Sant Adrià de Besòs. Barcelona es una ciudad con una alta afluencia diaria de tráfico tanto por desplazamientos internos como externos (salidas y entradas) a través de vías de calibre grande (ronda de Dalt, ronda Litoral, avinguda Diagonal, avinguda Meridiana) y medio (carrer d'Aragó,

Gran Via de les Corts Catalanes, avinguda del Paral·lel, carrer de Sants y Creu Coberta, así como passeig de Sant Joan).

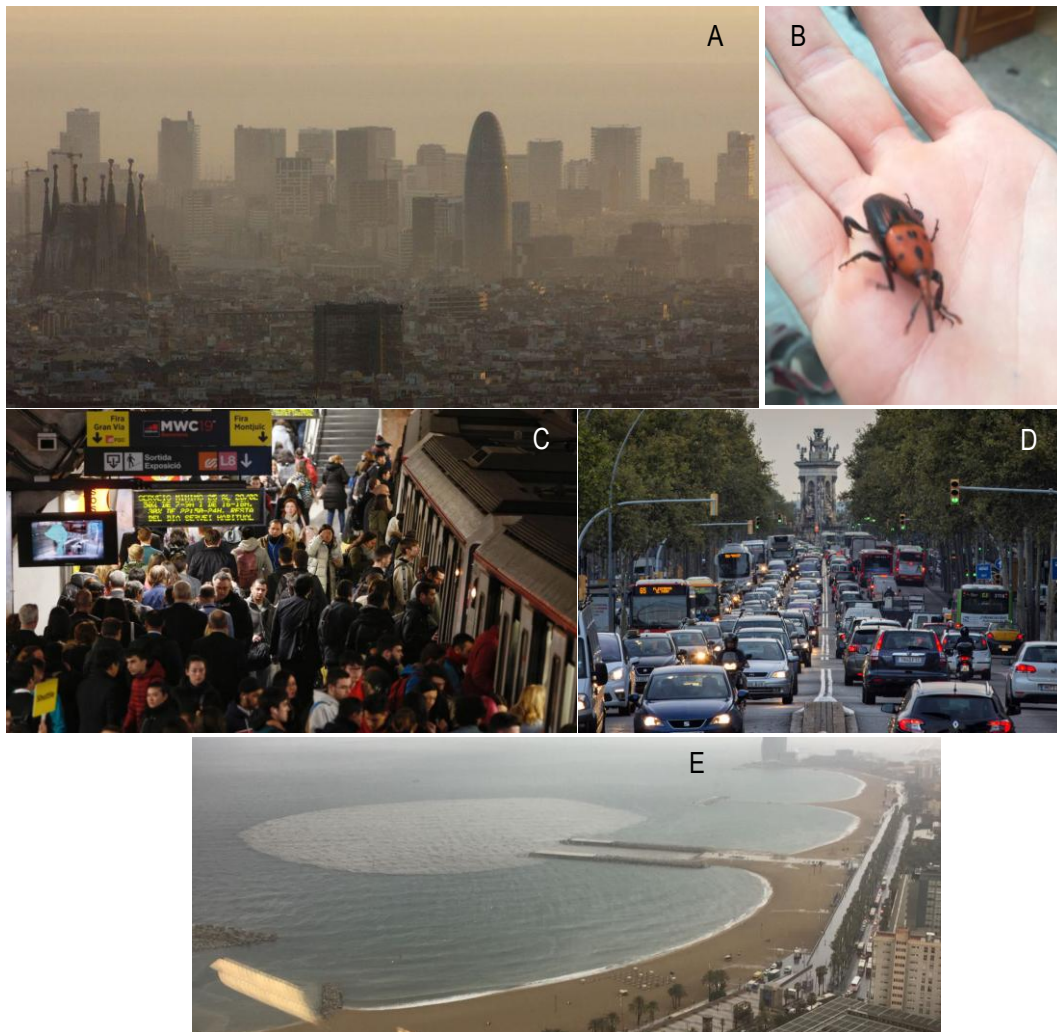


Figura 23. A) Barcelona, durante un episodio de contaminación atmosférica claramente visible. Fotografía de agencia EFE. Extraída de: https://cadenaser.com/emisora/2017/11/27/sercat/1511786163_918753.html; B) el picudo rojo (*Rynchophorus ferrugineus*) de la palmera es una de las plagas que se tratan utilizando pesticidas; C) el *Mobile World Congress*, entre otros actos que se programan constantemente en Barcelona, acarrea aglomeraciones de gente en el metro (fotografía de Massimiliano Minocri); D) los atascos y retenciones en las entradas de Barcelona y sus principales vías interiores son habituales durante las horas punta (fotografía de Carles Ribas); E) el consumo masivo de plásticos y la gestión de residuos en evidencia: una fuerte lluvia provocó el arrastre de residuos con la escorrentía de agua hacia el mar. Extraída de: https://www.metropoliabierta.com/el-pulso-de-la-ciudad/en-la-calle/isla-de-residuos-en-la-playa-de-la-barceloneta-tras-la-tormenta_8747_102.html.

El crecimiento de la ciudad fuera de su localización medieval se hizo mediante una planificación urbana que ha potenciado tanto la conservación del patrimonio como su modernización, lo cual la ha convertido, junto con su localización geográfica, en un destino preferente para el turismo de ocio, del cual un 75% es extranjero¹⁹ (principalmente de Europa y América del Sur, Central y del Norte, y con gran afluencia de cruceros marítimos).

Este modelo de ciudad está, pues, orientado en gran medida a la explotación de sus recursos turísticos junto con la intensa actividad industrial en la propia ciudad y sus alrededores (polígonos industriales, *Mercabarna*, *Fira de Barcelona*, industria editorial, energía, I+D+i, etc.), lo cual hace de Barcelona una ciudad con una actividad frenética que se puede vincular directamente con su contaminación ambiental. La producción de materiales plásticos, el uso de aditivos químicos y pesticidas y los procesos de combustión son las actividades que convierten a una ciudad como Barcelona en la punta de lanza tanto de la propia contaminación de aire (tráfico rodado) y agua (industria portuaria, megacruceros turísticos) como del descubrimiento de contaminantes emergentes tras la eliminación de los anteriores. Los principales monitoreos que se llevan a cabo están orientados a mejorar la calidad del aire (ozono, óxidos de nitrógeno, partículas en suspensión) y del agua de abastecimiento (tratamientos de potabilización). En este contexto el análisis de PAI, ya probado como buen indicador de la presencia de contaminantes, es una herramienta fácil de implementar por el acceso rápido a la matriz y fiable por la representatividad de los resultados, que son aplicables a estudios de exposición humana.

¹⁹ Ajuntament de Barcelona, observatori de turisme. Disponible en: <https://www.observatoriturisme.barcelona/sites/default/files/Informe%20DESTINACI%C3%93%20BARCELONA%202018.pdf>

La selección de las zonas de muestreo dentro de la ciudad se hizo siguiendo los objetivos de la Tesis pero también mediante la coordinación con las diferentes instituciones que se involucraron en el estudio. Se hizo especial hincapié en las zonas públicas por ser de acceso habitual para la gran parte de la población, que se expone a los contaminantes allí acumulados. La gestión de los permisos para realizar a cabo los muestreos se llevó a cabo a través de una carta tipo que se incluye a continuación.

En algunas de las instituciones privadas que gestionan los lugares muestreados se hubo de presentar una pequeña memoria con los objetivos del estudio para, a modo de propuesta de colaboración entre las dos instituciones, conseguir el permiso de muestreo. Se incluye también a continuación.

Benvolgut/de Sr, Sra,

El motiu d'aquesta carta és sol·licitar una mostra de pols de la seva institució.

L'interès d'aquest estudi és conèixer la presència i nivells de contaminants orgànics associats a la pols en ambients d'interior. En els darrers anys s'ha observat que la seva ingestió, inhalació o dermoabsorció són una important font d'exposició humana que s'associa amb possibles efectes sobre la salut (disrupció endocrina, carcinogènesi, efectes d'irritació de mucoses com ara al·lèrgies i asmes ...).

En el grup de recerca al que trabajo hem desenvolupat un mètode analític multiresidu per a la determinació de 59 contaminants en mostres de pols. Els compostos estudiats pertanyen a diferents famílies com ara plastificants, pesticides organoclorats, organobromats i organofosforats, retardants de flama i hidrocarburs aromàtics policíclics i són compostos característics dels materials de construcció i de materials que es fan servir en llocs de treball. L'elecció es va dur a terme en funció de la seva toxicitat i dels possibles efectes sobre la salut humana.

L'estudi que es vol realitzar té com a objectiu avaluar la presència i distribució de contaminants orgànics en els ambients d'interior en els quals la pols i els contaminants poden tenir un impacte alt sobre les persones. En aquest sentit, les llars, els museus, els transports públics -majoritàriament el metro- i les oficines i centres educatius es converteixen en els llocs de gran interès per dur a terme un control d'exposició a contaminants. Els coneixements que s'obtinguin permetrà avaluar la qualitat de l'aire dels diversos llocs de treball i ambients d'interior i es posarà a disposició dels interessats per tal que en tinguin coneixement i prendre mesures, si escau.

Sol·licitem agafar una mostra de pols de les seves instal·lacions per tal de poder fer una caracterització dels contaminants que hi estan associats. D'aquesta manera, es pretén fer una avaluació de risc de manera que es pugui garantir la qualitat dels diferents llocs de treball.

Miguel Velázquez Gómez
Estudiant predoctoral de l'IDAEA-CSIC
Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona
Mail. mvgqam@cid.csic.es
Telèfon: 934006133

Proposta de col·laboració entre *Sant Pau Barcelona* i IDAEA-CSIC

Títol de l'estudi:

Presència i nivells de contaminants orgànics associats a la pols en ambients d'interior.

Institució i equip investigador

IDAEA-CSIC (*Institut de diagnòstic ambiental i estudis de l'aigua*, Consell superior d'investigacions científiques). Departament de química ambiental.

Objectius

Avaluar la presència i distribució de contaminants orgànics en els ambients d'interior en els quals la pols i els contaminants poden tenir un impacte alt sobre les persones. En aquest sentit, les llars, els museus, els transports públics -majoritàriament el metro- i les oficines i centres educatius es converteixen en els llocs de gran interès per dur a terme un control d'exposició a contaminants. La devolució dels resultats obtinguts es farà d'una manera general a través d'un article científic (de domini públic) i aportant un informe personalitzat per a consum intern del centre col·laborador, sempre mantenint la confidencialitat dels resultats si així és desitjat.

Calendari

El projecte s'emmarca en un estudi que inclou mostres d'altres llocs i per això totes les dades han de ser tractades i interpretades dins del mateix article. Per això, la data aproximada d'entrega dels resultats pot oscil·lar entre quatre i sis mesos.

D'altra banda, la visita al centre per fer el mostreig haurà de ser coordinada amb el mateix per evitar causar molèsties durant l'horari d'obertura al públic i per tenir en compte la quantitat i qualitat de la mostra que pretén obtenir-se.

Nombre de participants, identitat i tipologia de les institucions

El nombre d'institucions involucrades en l'estudi oscil·larà entre quinze i trenta i pretén incloure museus, biblioteques, centres cívics, escoles i fundacions. Tal com s'ha dit, s'evitarà citar el nom del centre col·laborador si així es desitja i es seguirà en el seu lloc un criteri de tipologia i zona.

A més, es deixa oberta l'opció de citar en la secció d'agraïments al centre col·laborador, de nou a voluntat del mateix.

A Barcelona, 3 de maig de 2017.

Miguel Velázquez Gómez

PhD Student, IDAEA-CSIC.

3.1.2. Amazonía ecuatoriana

Con el descubrimiento de grandes reservas de petróleo en el noreste ecuatoriano a comienzos del siglo XX²⁰, el gobierno fomentó la entrada de capital extranjero que invirtiera en infraestructura favoreciendo la aparición de mano de obra en esa región. Para ello, se concesionaron parcelas en la Amazonía en lo que son las provincias de Sucumbíos (cuya capital, Nueva Loja, recibe su nombre por este desplazamiento de trabajadores desde Loja) y Orellana (al norte y sur, respectivamente, del río Napo, uno de los principales afluentes del Amazonas). El desplazamiento de miles de personas hasta la región conllevó la apertura de vías de comunicación y supuso el comienzo de la alteración del medio mediante un nuevo régimen agrario que fomentaba la productividad y la exportación, así como el asentamiento de la industria extractivista del petróleo.

Tras el abandono de la zona por parte de la Shell (trabajando con la Exxon) en 1936, la empresa Texaco perforó el primer pozo comercial en 1967. Desde ahí y hasta 1999, se construyó el Sistema de Oleoducto Transecuatoriano (SOTE) y la vía Coca, y esta empresa manejó el 88% de la producción de petróleo, perforando cerca de 400 pozos en 22 estaciones de extracción. La Texaco aprovechó la falta de regulación para beneficiarse económicamente en detrimento del país, y además lo hizo eludiendo todo tipo de responsabilidad medioambiental, lo cual ha traído grandes perjuicios para la población que allí reside y trabaja y se ha traducido en una de las demandas más conocidas de la

²⁰ Instituto Regional de Asesoría en Derechos Humanos. Boletines ambientales: *Apuntes sobre la explotación petrolera en el Ecuador*, Wilton Guaranda. Disponible en: <https://www.inredh.org/index.php/archivo/boletines-ambientales/153-apuntes-sobre-la-explotacion-petrolera-en-el-ecuador>

historia en el conocido como *caso Chevron*²¹ (el posterior nombre que Texaco adoptó).

El ahorro de materiales y la ausencia de medidas de prevención y control de fugas hacen que los derrames y emisiones de gases afecten a la población en su día a día contaminando el agua de consumo y el aire (figura 24). Tras la salida de Chevron, el propio gobierno ecuatoriano prosiguió con la explotación petrolera a través de Petroecuador (antes CEPE, en la actualidad Petroamazonas), si bien la apertura a empresas transnacionales (la hispano-argentina Repsol-YPF y la china CNPC, entre otras) ha seguido siendo una política imperante²².

La falta de una adecuada infraestructura de comunicación vial civil y sanitaria, en conjunto con la contaminación producida por la industria que se desarrolla en la zona hacen de esta región del Ecuador una zona en la que existe una alta incidencia de enfermedades y una alta mortalidad asociada al desarrollo de cáncer. Diferentes organizaciones locales abordan esta problemática desde la epidemiología realizando estudios de la afectación de la población, pero no existen trabajos que traten de correlacionar o vincular causalmente la contaminación agraria y petrolera con la presencia de enfermedades, más allá del estudio de la presencia de bacterias, metales y PAHs en el agua.

²¹ Unión de Afectados por las operaciones de la Petrolera Texaco-Chevron:
<http://texacotoxico.net/tag/udapt/>

²² Diario *El Comercio*. “La ruta de China y sus empresas en suelo ecuatoriano”. Disponible en:
<https://www.elcomercio.com/actualidad/negocios/ruta-de-china-y-empresas.html>

En este punto es donde el PAI se convierte en un punto central de la problemática, pues combina la posibilidad de monitoreo de contaminantes presentes en la zona con el hecho de que es una fuente de exposición diaria para la población.



Figura 24.1. A) Zona de acceso a uno de los mecheros instalados en Pimampiro (Orellana). Es habitual que los que están instalados dentro del núcleo de la comunidad se encuentren vallados, pese a que el acceso a la zona sea practicable. B) Varias casas se asientan en los laterales de la misma explanada en Pimampiro, desde las cuales se perciben claramente olores acres y se observa el humo negro. C) Uno de los mecheros de Pimampiro fotografiado desde la parte trasera de la explanada; las diferentes alturas que tienen hacen que las emisiones se dispersen más o menos, también en función del viento. D y E) Mechero instalado junto a la estación Pichincha (Sucumbíos), con su correspondiente piscina de desechos. F y G) Cartel indicando la existencia de un pozo de perforación abandonado y residuos acumulados a la intemperie junto al mismo.



Figura 24.2. H) Afloramiento de antiguos vertidos sin remediar y piscinas de desechos con las lluvias que aumentan el nivel freático, en Shushuqui (Sucumbíos); I y J) piscina con aguas de formación y crudo en el norte del Campo Libertador (Sucumbíos). Bajo la cubierta vegetal que crece en la zona la tierra está saturada de aceite y crudo. K) Zona de remediación cerca de Shushuqui (Sucumbíos) en la que la tierra contaminada se mezcla con tierra limpia y se deposita en balsas que se aíslan y aseguran con vegetación. L) Vertido de agua oleosa en un campo cercano por lixiviación directa desde la balsa tras una intensa lluvia, típica del clima amazónico. M) Llegada de las aguas de piscinas de desechos y otros vertidos a las corrientes superficiales de agua (en la imagen, un afluente del río Aguarico, en Sucumbíos); N) una antigua válvula de control abandonada en mitad de la comunidad junto a piscinas de desechos selladas de las que aún se percibe olor.

La logística necesaria para realizar el muestreo fue fruto de la coordinación con el proyecto de reparación socioambiental *Clínica Ambiental*²³, que forma parte de la organización *Acción Ecológica*²⁴, con sede en Quito, Ecuador. Las dietas de los viajes y el material de muestreo corrieron a cargo de dicha organización y la toma de las muestras la realizaron entre el 15 de agosto y el 15 de septiembre de 2017 Paula Rivera y Miguel Velázquez Gómez con la ayuda de doña Belia, don Galo, don Sixto y Wilson, todas ellas parte de la red de contactos y participantes en la Clínica Ambiental.

Es necesario resaltar la importancia de la colaboración entre el grupo de investigación en Barcelona y la Clínica Ambiental en Quito para poder llevar a buen término el muestreo. El trabajo fue concebido desde el comienzo como un puente entre dos aspectos habitualmente separados. Por un lado, la defensa del medioambiente aprovechando las herramientas analíticas de que se dispone para dotar de información a los actores locales que promueven la resolución del conflicto. Por otro lado, la investigación académica como parte de la presente Tesis. Sin esta doble vertiente en la que ambas partes obtienen un rédito el estudio habría quedado en una mera publicación científica que pasa a engrosar las listas de artículos indexados. Así mismo, esta colaboración permitió el acercamiento del equipo de muestreo a las comunidades afectadas junto con colaboradoras locales. Este acompañamiento facilitó la explicación del estudio a las participantes y la recolección tanto de las muestras como de información adicional acerca de enfermedades, censos familiares, nuevos episodios de

²³ Página web: <http://www.clinicambiental.org/>

²⁴ Página web: <http://www.accionecologica.org/>

contaminación desconocidos y situaciones de conflicto con las empresas petroleras y de remediación medioambiental que allí operan.

Por último, el transporte de las muestras de polvo (aisladas y etiquetadas debidamente) desde Ecuador hasta España se realizó consultando las normativas de los respectivos Ministerios del Ambiente del Ecuador (MAE) y de las autoridades aduaneras en España, con las cuales no hubo conflicto alguno.

3.2. Artículo 1.

Comprehensive method for the analysis of multi-class organic micropollutants in indoor dust.

Miguel Velázquez Gómez, Elena Hurtado Fernández, Silvia Lacorte.





Comprehensive method for the analysis of multi-class organic micropollutants in indoor dust

M. Velázquez-Gómez, E. Hurtado-Fernández*, S. Lacorte

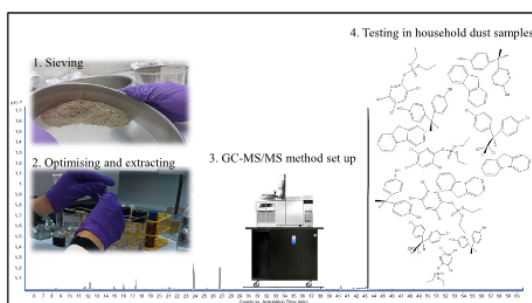
Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, C/Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain



HIGHLIGHTS

- Increasing concern about the human exposure to indoor dust
- Efficient multi-residue method (GC-EI-MS/MS) for quantification of 59 pollutants
- 54 contaminants were detected in house dust samples from Barcelona (Spain)
- Phthalates were the most abundant, followed by organophosphorus flame retardants and bisphenol A

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 November 2017
Received in revised form 28 March 2018
Accepted 13 April 2018
Available online xxx

Keywords:

Indoor dust
Multi-residue method
Gas chromatography
Mass spectrometry
Persistent organic pollutant (POP)
Plasticisers
Pesticides

ABSTRACT

In the last decades, there has been an increasing concern about the human exposure to indoor dust because it has been observed that its contact or ingestion represents an important exposure source to several contaminants. The principal aim of this study was to evaluate the presence of multi pollutants in indoor dust. Therefore, an efficient multi-residue analytical method based on gas chromatography-electron ionisation-tandem mass spectrometry (GC-EI-MS/MS) was developed for the quantitative determination of 59 pollutants in house dust. The studied compounds belong to different families which have been reported as dangerous due to their possible effects for human health (endocrine disruption, neurotoxicity, mucosa-irritating effects, etc.). They are plasticisers, pesticides, flame retardants or polycyclic aromatic hydrocarbons, and reflect compounds used in construction materials, domestic goods or coming from outdoor air accumulation in indoor environments. The optimised methodology was simple, reliable and sensitive and was tested to evaluate the presence of contaminants in house dust samples collected in the area of Barcelona (Spain). Among all compounds studied, 54 contaminants were detected, being phthalates the group of compounds encountered at the highest concentrations, followed by organophosphorus flame retardants and bisphenol A.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Dust is a well-known matrix and one of the most employed to carry out environmental and human exposure studies. It is defined as the

solid particles with a diameter smaller than 500 µm, whose origin is the lifted-by-wind dust from the ground, volcanic eruptions and pollution (Maertens et al., 2004). Dust samples have different origins and although those coming from outdoor environments have been the main centre of attention for many years, in the last decade indoor atmospheres have been associated with health effects. In particular, indoor ambient generates dust with a high complexity by adding organic

* Corresponding author.

E-mail address: ehfqam@cid.csic.es. (E. Hurtado-Fernández).

micromatter such as pollen or dead skin cells. These organic components are the main food for house dust mites, which secrete enzymes and feces that can cause allergic reactions in humans, such as respiratory and dermatological inflammations (Mendell, 2007; Patel and Meher, 2016). In addition, dust particles are directly related to potential health concerns such as cardiovascular disease, adverse birth outcomes as well as neurological and psychiatric disorders (National Academies of Sciences, Engineering and Medicine, 2016). Moreover, being a component of the particulate matter, indoor dust act as a sink by adsorbing different semivolatile pollutants. These hazardous substances behave in a different way than in outdoor environments, as indoor dust is protected from external agents (sunlight, wind, rain) (Maertens et al., 2004). Hence this matrix is considered an important human exposure route for organic pollutants regarding both particle exposure and contaminant uptake.

According to the open bibliography, most home air quality studies have been focused in single family analysis grouping compounds on the basis of chemical similarities (Fournier et al., 2014). However, real world does not make any distinction and people are exposed to complex mixtures of many chemical families, which concerning toxicity might have a differential and additive behaviour in the indoor environment (Dirtu et al., 2012). That is why a trans-family multi-pollutant approach (in other words, a multi-residue method) is considered more representative of what is actually present in real samples (Fournier et al., 2014; Mercier et al., 2014). Such approach can provide more realistic information which will permit to establish and implement safe chemicals policies and practices to rise awareness about the real magnitude of the existing problem concerning pollutants, dust and human health (Bergman et al., 2013; Gore et al., 2014).

In studies concerning dust exposure, the sampling strategy and fraction analysed is of outmost importance for comparability among samples or among studies. To minimise errors in the whole analytical method and to guarantee representative and accurate measures on the occurrence of organic pollutants, sampling needs to be performed using standard sampling techniques (Król et al., 2012). Maertens et al. (2004) and Weschler and Nazaroff (2010) reviewed sampling strategies for settled dust using passive–accumulation on a specific surface over a specific period of time– or active techniques. Specifically, active techniques include surface wiping, sweeping or vacuuming dust onto various supports such as filters, cellulose extraction thimbles or nylon socks. Other works rake fine dust from the external side of vacuum cleaner bags or directly remove dust from the inner bag. At this point, it is required a sieving step, which has been proposed from 50 to 150 μm of diameter range, because it is the most dispersive fraction and is principally adhered to hands (Król et al., 2012).

The most common extraction methodologies for plasticisers, polychlorinated biphenyls (PCBs), organophosphorus flame retardants (OPFRs), pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are sonication (Kubwabo et al., 2013; Ma et al., 2014), ultrasonication (Abb et al., 2010; Bergh et al., 2010; Deziel et al., 2014; Dirtu et al., 2012; Quirós-Alcalá et al., 2011; Van den Eede et al., 2012), solid-liquid extraction (Deziel et al., 2014; Gunier et al., 2016; Ionas and Covaci, 2013), accelerated solvent (Mercier et al., 2014; Peng et al., 2012; Whitehead et al., 2014), Soxhlet (Abb et al., 2010; Mannino and Orecchio, 2008; Wang et al., 2009) and solid phase micro extraction using ultrapure or milliQ water, methanol, acetone, ethyl acetate, methylene dichloride, diethyl ether, toluene, cyclohexane and hexane, depending on the polarity of target compounds (Ma et al., 2014). The most critical step in dust analysis is sample purification, needed to remove impurities from the extract. Gel permeation chromatography (GPC) columns (Abb et al., 2010; Dirtu et al., 2012; Ionas and Covaci, 2013; Kim et al., 2016; Van den Eede et al., 2012), solid phase extraction (SPE) cartridges with silica, florisil and alumina (Butte and Heinzow, 2002; Cristale and Lacorte, 2013; Kubwabo et al., 2016; Kubwabo et al., 2013; Larsson et al., 2017; Van den Eede et al., 2012), and filtration of the extracts through nylon filters (Abb et al., 2010; Loganathan and

Kannan, 2011; Ma et al., 2014; Van den Eede et al., 2012) are commonly used. Mass spectrometry (MS) techniques permit a full characterisation of dust contaminants, as reviewed by Ma et al. (2014). However, most of the studies are directed to single chemical families and rarely include organic contaminants which can originate from different sources.

In this sense, the main objective of this study was to determine the presence of multi contaminants in home dust. To do so, a simplified multi-residue extraction and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry (GC–MS/MS) method have been optimised for 59 compounds corresponding to different chemical families which have shown to occur most often in indoor environment. Compound selection include legacy compounds (dichlorodiphenyltrichloroethane –DDT–, PCBs), compounds used in domestic goods and consumers' products (OPFRs, organophosphorus pesticides, bisphenol A –BPA–, alkylphenols –AP–) and compounds originated from combustion processes (PAHs), as well as nicotine. To determine the applicability and robustness of the method, indoor dust from houses in Barcelona was analysed and revealed that phthalates, OPFRs and some pesticides were the main contaminants.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

The following compounds were purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany and St. Louis, MO, USA): hexachlorobenzene (HCB), hexachlorobutadiene (HCBd), nicotine, dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), 4-octylphenol (OP), dibutyl phthalate (DBP), malathion solution, chlorfenvinphos solution, butyl benzyl phthalate (BBzP), triphenyl phosphate (TPhP), bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tritolyl phosphate (TCP), 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPHP). Other compounds were purchased from Dr. Ehrenstorfer GmbH: chlorpyrifos, endosulfan ($\alpha + \beta$), α -hexachlorocyclohexane (α -HCH), β -hexachlorocyclohexane (β -HCH), γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH), δ -hexachlorocyclohexane (δ -HCH), 4-nonylphenol (NP), PCB mix 3 (containing PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 and PCB 180), pesticide mix 164 (containing 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT and 4,4'-DDT), BPA, tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP), tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP). PAH solution mix at 200 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ was purchased from AccuStandard, Inc. (New Haven, CT, USA). All the standards used in this study presented a purity grade higher than 90%. Acetone (Acet), dichloromethane (DCM), n-hexane (Hex) and isooctane were acquired from Merck (Darmstadt, Germany), whereas cyclohexane (Chex) and ethyl acetate (AcO) were supplied by Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Isotope labeled PAHs mix, containing naphthalene d-8, acenaphthene d-10, phenanthrene d-10, chrysene d-12 and perylene d-12 was used as internal standard (IS) and it was purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany and St. Louis, MO, USA). 1 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ solution mix of the 59 selected analytes and a 10 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ solution of the IS in isooctane were prepared to assess quality parameters and to quantify dust samples. Mother solutions of the target analytes were prepared in ethyl acetate at 1000, 100 and 10 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$.

2.2. Sampling

To evaluate the applicability of the method, eleven household dust samples located within the metropolitan area of Barcelona were analysed. Sampling area was distributed in a wide and regular way in order to obtain a big picture of the pollutant levels across the city. Sample collection was done using a Bosch BKS4 (14.4 V) vacuum cleaner. Dust was collected from the floor, windows and other places easy to access such as shelves, and once it was sampled it was preserved in aluminium foil to avoid contamination –for example, plasticisers are ubiquitous in almost any kind of package– and loss of analytes.

Vacuuming time varied from 15 to 30 min depending on the dust abundance: a half-deposit was fixed as limit. After sampling the Hoover was cleaned using distilled water.

Previous to extraction, dust was firstly sifted by using a 500 µm stainless steel sieve and then through 125 µm. This step was performed to remove big particles and to homogenise samples with the aim to achieve high reproducibility. Then, samples were preserved at room temperature in vials covered with aluminium foil to avoid humidity and light degradation (Król et al., 2012).

2.3. Optimisation of extraction conditions

2.3.1. Preliminary studies

To evaluate the efficiency of the extraction protocol, preliminary studies were performed to select the extraction solvents and the sorbents for the clean up process. 100 mg of dust were weighed in a glass centrifuge tube and spiked with 100 ng of the standard solution (1 µg g⁻¹ spiking level) containing the 59 targeted compounds as well as 100 ng of IS. Since the compounds of interest in this study have both a polar and an apolar chemical structure, three commonly-used organic solvents (Hex:DCM, Hex:Acet and Chex:AcO) (Cristale and Lacorte, 2013; Sun et al., 2015) in 1:1 mixes were selected to provide optimal polarity range, rapidity and simplicity to the extraction process. The solvent mixtures were added and the tubes were shaken in a vortex during 1 min and sonicated for 10 min in an ultrasonic bath. Vortexing and ultrasonication was carried out 3 times without changing the solvent. Next step was to centrifuge the extract during 10 min at 3000 rpm; then, the supernatant was transferred to a 40 mL amber vial and concentrated to approximately 4 mL using a gentle N₂ flow at 20 °C by using a TurboVap system (Caliper Life Sciences). To avoid loss of volatile analytes, this preconcentration step was performed paying attention to keep the N₂ flow in a medium-low stream.

The clean-up step was optimised to obtain a high chromatographic performance for the 59 studied compounds. Since both alumina and Florisil are employed in several works (Butte and Heinzow, 2002; Van den Eede et al., 2012) those two sorbents were assessed in order to eliminate other compounds potentially present in dust samples, such as lipids or proteins. Florisil and alumina cartridges were acquired from Phenomenex (Florisil 10 g, 60 mL) and Waters (5 g –alumina 20 mL; 10 g– Florisil 35 mL). Cartridges were conditioned with 30 mL of the solvent mix. After loading the sample, compounds were eluted with 30 mL of the same solvent mix. Afterwards, the extract was evaporated to almost dryness, transferred to GC vials and reconstituted to have a final volume of 1.5 mL. Some samples provided a heterogeneous extract in which solid flakes appeared during the preconcentration step. These were eliminated by filtration using 0.2 µm × 15 mm nylon syringe filters (Phenomenex). Florisil cartridges (Phenomenex, 10 g, 60 mL) were selected because of their better performance and easier deployments (due to its larger capacity).

2.3.2. Experimental design

Once the sorbent was chosen, solvents were better assessed through a design of experiments (DOE). The DOE allowed to obtain the largest amount of information by performing the minimum number of extractions. This statistical information gave a strong basis for method development. The optimisation of the model was performed with Statgraphics Plus Version 5.1 by using its DOE procedures tool (multi-level factorial) and the factorial ANOVA interface. This design displays a matrix in which factors and its levels are matched up in different experimental combinations (Table 1). In turn, these experimental combinations must be carried out to study the effects of the factors as a whole over the response. Here, two different factors were evaluated: keeper solvent (A) and extraction solvent (B). Since volatility of isooctane is lower than the rest of solvents utilised and its use as a keeper has been widely reported previously (Dąbrowski, 2016; Fajgelj and Ambrus, 2000; Martínez-Vidal and Garrido-Frenich, 2006; Morales

Table 1

Factors and levels involved in the DOE.

Factor	Symbol	Level		
		-1	0	+1
Isooctane treatment	A	No	–	Yes
Extraction solvent	B	Hex:Acet/DCM	Hex:DCM	Hex:Acet

et al., 2012), it was decided to check if this factor affected to final recoveries in the GC–MS/MS analysis. Samples treated with isooctane were normally processed till the last step of evaporation, just after clean-up process, when 500 µL of this solvent were added to the amber vial. In addition, these factors were evaluated at different levels –three solvents and yes/no to isooctane treatment–. It should be noticed that Chex:AcO employed in the preliminary studies was replaced by an intermediate 2:1:1 mix Hex:Acet/DCM in order to provide with another point of in-between polarity to the model instead of a solvent mix made up from a different combination of solvents.

This situation led to employ a factorial design combining all experimental levels of the factors, and as a matter of estimation of the variability two additional experiments were added to the central level of extraction solvent resulting in the experimental design of Table 2. The design allowed to calculate the total variance to evaluate the effects of each factor on the dependent variable of response (Y). Response is the percentage of recovery (%R) after florisil clean-up and GC–MS/MS analysis.

A factor was the yes/no treatment with isooctane as a keeper (+/–) and B factor was the three different solvents employed: Hex:Acet/DCM, Hex:DCM and Hex:Acet identified by (–/0/+) respectively. As shown, this design provides four experiments for hex:DCM while only two for the others solvents. Randomisation using a random seed generated from the date of the computer system was carried out to avoid bias and two homogeneous groups of experiments were created in duplicate to obtain 16 essays. Among the solvents tested, 30 mL of Hex:Acet mix (1:1, v/v) were finally selected since better recoveries were observed. Pareto charts were employed to reflect the degree of statistical significance of each factor over the final recoveries of the target compounds.

2.4. GC–EI–QqQ MS conditions

Chromatographic separation was carried out in an Agilent 7890A GC system (Agilent, Palo Alto, USA) coupled to a 7000A triple quadrupole (QqQ) MS detector (Agilent, Palo Alto, USA) by using electron ionisation (EI), which operated at a potential of 70 eV and the ion source temperature was set at 300 °C. The temperature of the quadrupole and the transfer line were set at 150 °C and 280 °C, respectively. The injection of the samples (2 µL) was carried out by splitless mode and the injector temperature was set at 300 °C. The purge time of the injector was 1.5 min, using a purge flow of 30 mL min⁻¹. Sequential washing steps of the 10 µL syringe were included before and after each injection, as well as a step of sample pumping to remove possible small air bubbles. Helium (purity 99.999%) was used as carrier gas at a constant flow rate of 1.2 mL min⁻¹. To avoid carry over effects, hexane was injected after each five sample set along the sequence. In case the blanks had high

Table 2

Experimental design, combinations and response.

Combination	A	B	Response (Y)
1	–	–	Y ₁
2	+	–	Y ₂
3	–	0	Y ₃
4	+	0	Y ₄
5	–	0	Y ₅
6	+	0	Y ₆
7	–	+	Y ₇
8	+	+	Y ₈

levels of noise, a stronger solvent such as AcO or isooctane, was employed.

A GCZB-5MS column (30 m, 0.25 mm ID and 0.25 µm film thickness) from Phenomenex was used with the following program: initial column

temperature was kept at 70 °C for 1 min and then it increased at a rate of 6 °C/min until 175 °C (4 min), from 175 °C to 235 °C at 3 °C/min and from 235 °C to 305 °C at 7 °C/min (8 min). The total run time was 60.5 min.

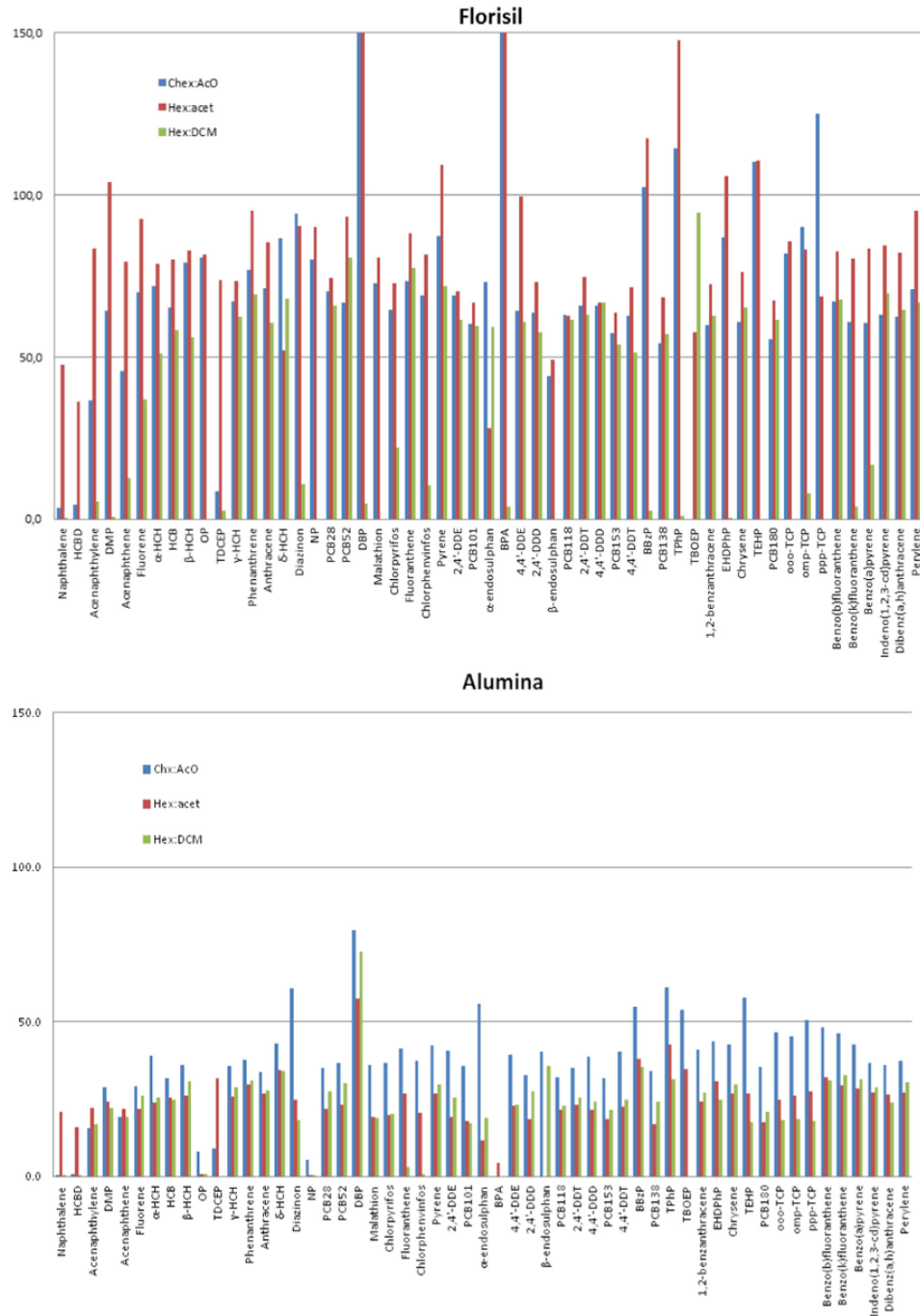


Fig. 1. Extraction cartridges and solvents and associated recoveries (%).

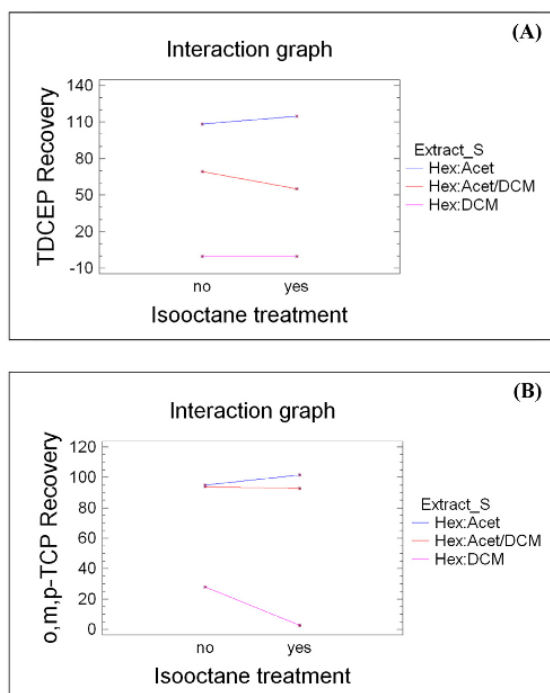


Fig. 2. Interaction graphs for (A) TCEP and for (B) o,m,p-TCP.

The acquisition modes used were full scan and multiple reaction monitoring (MRM). A standard solution containing the compounds under study was injected in the GC–MS/MS equipment operating on full scan mode. This allowed to determine the elution order as well as precursor ions for every compound. Then, collision energy was modified from 5 to 60 V (maximum value) in the product ion mode and those ions with the highest abundance -intensity- were chosen. Two transitions were fixed for every single compound taking into account both the intensity of the mass spectra and reviewed literature (Bergh et al., 2010; Cristale and Lacorte, 2013; Ma and Hites, 2013; NIOSH, 1994). Response was quantified by using Agilent MassHunter Quantitative Analysis software.

2.5. Quality parameters

The method was validated by using both the mix of the 59 standards and a spiked dust quality control (QC) sample, which consisted in a pool of the 11 dust samples (mixing an equivalent volume of each extract under study). Linearity, precision, limits of detection (MDL) and

quantification (MQL) of the method and the instrument (IDL, IQL), as well as possible matrix effect were assessed.

The linearity of the proposed method was checked establishing external calibration curves by using the standard mix at 10 different concentration levels (ranging from 5 to 800 ng mL⁻¹ for native compounds and 100 ng of IS).

For each individual compound, IDL and IQL were calculated as the proportional concentration to a signal-to-noise ratio (SNR) equal to 3 or 10, respectively, in the lowest calibration point, whereas MDL and MQL were obtained following the same procedure but using the average response of the QC sample spiked with the 59 standards and 100 ng of IS. SNR was determined through height of the signal measurement and root mean square (RMS) noise measurement with a 1.0 noise multiplier using Agilent MassHunter Quantitative Analysis software. Repeatability and intermediate precision were determined by analysing the standard solution spiked with the 59 standards at concentrations of 800 and 10 ng mL⁻¹ within the same day (repeatability or intraday precision, $n = 5$) and on 5 consecutive days (inter-day or intermediate precision, $n = 5$). They were expressed as the mean relative standard deviation (RSD).

Matrix effect was evaluated with the aim to determine whether interferences may affect the GC–MS/MS response and hamper to achieve accurate quantitative results. Matrix effect coefficients (MEC) were calculated according to a previous described strategy (Kmellár et al., 2008) by comparison of the slope of a standard-added calibration curve (prepared by adding 10, 50 and 100 ng of the standard mix solution to the QC sample) and the slope of the external calibration function.

In addition, procedural blanks were prepared by spiking the Hex:Acet 1:1 mix solvent with 100 ng of IS and using the same extraction process than the samples. These blanks were used to assure minimal variability and subtracting any potential contamination from the ambient. Finally, a blank from the Bosch BKS4 (14.4 V) vacuum cleaner was also performed. A dusty soil sample was first cleaned with acetone (3 times), air-dried and then vacuumed by using the same procedure than the other samples. This sample was analysed as indicated before to evaluate a potential overestimation caused by compounds coming from the vacuum cleaner. As the contribution of these blanks were equal or lower than that from procedural blanks, it was considered that aspiration using the vacuum cleaner did not increase neither BPA or phthalate levels in samples -neither other target compounds-.

Glassware was baked before its use and plastic materials were avoided to minimise blank contamination. Volumetric glass materials were rinsed before use and kept covered with aluminium foil to avoid dust deposition.

3. Results and discussion

3.1. Optimisation of extraction conditions

Method optimization was performed in two steps. The first one was aimed to select the SPE cartridges for the clean up process to achieve quantitative results, while the second involved a design of experiments

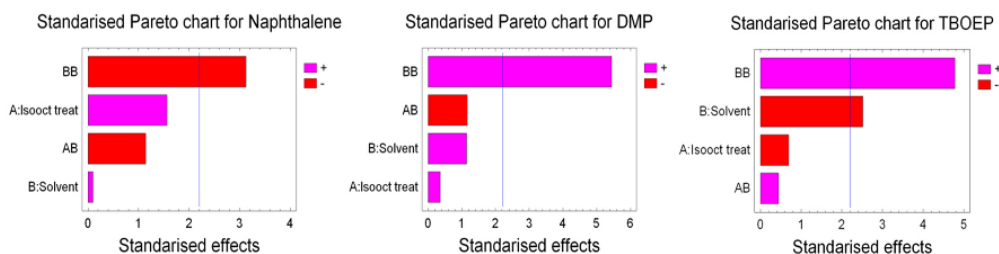


Fig. 3. Standardised Pareto charts for naphthalene, DMP and TBOEP.

in order to choose the optimal extraction solvent and the need or no of a solvent acting as a keeper and give to this election a statistical support.

3.1.1. Preliminary studies

As aforementioned, the first step for optimising the extraction protocol was to evaluate which of the different SPE clean-up cartridges presented the highest efficiency, as well as evaluating the most convenient solvent mix for the extraction of the compounds of interest.

To do that, a comparison in terms of compound recoveries was performed.

Fig. 1 shows the recoveries obtained for each pollutant under study by using florisil and alumina cartridges with the three solvent mixes tested. It is possible to appreciate that, in general, florisil cartridges allowed better average recoveries and the mix Hex:Acet was the best option among the different solvents tested because the extraction efficiency increased. This is in accordance to another study where flame

Table 3
Selected transitions for each compound under study by using MRM mode.

MRM segments	R _i (min) ^a	Compound	MW (g mol ⁻¹)	Quantifier	CE (eV)	Qualifier	CE (eV)
1	8.52	Naphthalene d-8	136.2	136 → 136	0	-	
	8.58	Naphthalene	128.2	128 → 77	45	128 → 128	0
	9.35	HCBD	260.8	225 → 190	20	225 → 118	60
2	12.25	Nicotine	162.2	84 → 84	0	84 → 68	30
	3	14.44	Acenaphthylene	152.2	152 → 152	0	152 → 150
14.54		DMP	194.2	163 → 77	20	163 → 51	45
15.06		Acenaphthene d-10	164.3	164 → 164	0	-	
4	15.17	Acenaphthene	154.2	153 → 152	15	153 → 77	40
	17.12	Fluorene	166.2	165 → 165	0	165 → 63	55
	17.34	DEP	222.2	149 → 65	25	149 → 93	15
5	19.37	α-HCH	290.8	219 → 183	5	181 → 145	20
	19.64	HCB	284.8	284 → 179	50	284 → 214	35
6	20.61	β-HCH	290.8	219 → 183	5	181 → 145	20
	20.82	γ-HCH	290.8	181 → 145	15	181 → 109	25
	20.84	TCEP	285.5	249 → 63	20	249 → 99	20
7	20.84	OP	206.3	107 → 77	15	107 → 51	25
	21.10	Phenanthrene d-10	188.3	188 → 188	0	-	
	21.22	Phenanthrene	178.2	178 → 176	30	178 → 152	25
	21.48	Anthracene	178.2	178 → 176	50	178 → 152	25
	22.14	δ-HCH	290.8	181 → 145	15	181 → 109	25
	23.84	NP	220.4	107 → 77	20	107 → 51	35
	23.85	DiBP	278.3	149 → 65	25	149 → 93	25
	24.02	PCB 28	257.5	256 → 186	30	256 → 151	40
	26.13	PCB 52	292.0	292 → 222	25	292 → 220	25
	26.76	DBP	278.3	149 → 93	15	149 → 65	15
	27.19	Malathion	330.4	173 → 99	10	173 → 71	30
	27.67	Chlorpyrifos	350.6	197 → 169	10	197 → 107	40
	8	29.43	Fluoranthene	202.3	202 → 200	35	202 → 150
30.26		Chloropheninfos	359.6	267 → 159	10	267 → 81	25
30.93		Pyrene	202.3	202 → 200	40	202 → 150	60
9	31.28	2,4'-DDE	318.0	246 → 176	45	246 → 150	55
	31.41	α-endosulfan	406.9	241 → 206	25	241 → 170	40
	31.44	PCB 101	326.4	326 → 256	25	326 → 184	45
	33.06	BPA	228.3	213 → 119	20	213 → 91	20
	33.30	4,4'-DDE	318.0	246 → 176	45	246 → 150	60
	33.71	2,4'-DDD	320.0	235 → 165	25	235 → 199	10
	34.84	β-endosulfan	406.9	195 → 125	25	195 → 159	25
	35.18	PCB 118	326.4	326 → 256	25	326 → 184	50
	35.75	2,4'-DDT	354.5	235 → 165	25	237 → 165	25
	35.87	4,4'-DDD	320.0	235 → 165	25	237 → 165	40
	36.55	PCB 153	360.9	360 → 290	45	360 → 218	60
10	37.63	TDCPP	430.9	99 → 81	30	99 → 63	30
	38.02	4,4'-DDT	354.5	235 → 165	20	237 → 165	20
11	38.02	BBzP	312.1	149 → 65	15	149 → 93	10
	38.14	PCB 138	360.9	360 → 290	45	360 → 218	60
	39.31	TPhP	326.3	326 → 215	25	326 → 169	25
	40.07	TBOEP	398.5	125 → 99	10	125 → 81	20
	40.25	1,2-benzanthracene	228.3	228 → 226	45	228 → 224	50
	40.25	EHDPhP	362.4	251 → 77	35	251 → 51	60
	40.34	Chrysene d-12	240.4	241 → 241	0	-	
	40.52	Chrysene	228.3	228 → 226	30	228 → 228	0
	41.63	TEHP	434.6	99 → 81	15	99 → 63	35
	42.11	PCB 180	395.3	396 → 326	45	394 → 359	20
	43.30	DEHP	390.6	149 → 93	15	149 → 65	15
12	45.34	o,o,o-TCP	368.4	368 → 165	35	368 → 91	25
	45.84	o,m,p-TCP	368.4	368 → 165	35	368 → 91	25
	46.33	p,p,p-TCP	368.4	368 → 165	35	368 → 91	25
	46.89	Benzo[b]fluoranthene	252.3	252 → 250	45	252 → 248	50
	47.00	Benzo[k]fluoranthene	252.3	252 → 250	45	252 → 248	50
	48.17	Benzo[a]pyrene	252.3	252 → 250	30	252 → 248	40
	48.41	Perylene d-12	264.4	264 → 264	0	-	
13	51.95	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.3	276 → 274	45	276 → 272	55
	52.10	Dibenz[a,h]anthracene	278.3	278 → 276	35	278 → 274	55
	52.62	Benzo[g,h,i]perylene	276.3	276 → 274	45	276 → 272	55

retardants in indoor dust were analysed (Van den Eede et al., 2012). On the other hand, low recoveries of the studied compounds were obtained by using alumina cartridges and, comparing the solvents, the combination Hex:AcO was better than the other two solvent mixtures. It is remarkable the example of PAHs, for which the achieved recoveries by using florisil triplicated those obtained with alumina, independently of the extraction solvent used. Volatile analytes such as naphthalene, HCBD, acenaphthene or acenaphthylene were better recovered if extraction was carried out with that combination of Hex:Acet and florisil. Besides, when Total Ion Chromatograms (TIC) in full scan mode from both sorbents were compared, the profiles resulted quite similar in terms of number of peaks extracted. Nevertheless, extracts derived from florisil cartridges presented higher peak intensities and the background noise could be eliminated by using MRM acquisition mode (Fig. S11).

3.1.2. Experimental design

A factorial ANOVA test allowed to evaluate effects of each factor (extraction solvent, treatment with isooctane). This table decomposes the total variability of each compound's response in contributions due to these several factors. Since type III sum of squares was selected automatically the contribution of each factor was measured by deleting the effects of the remaining factors. Level of confidence fixed was 95%. Most of the analytes were found to be unaffected by the extraction solvent but for others the percentage recovery (%) was statistically significant in response to a change of the solvent. Hex:Acet could be defined as the best choice, not only because of its optimal recoveries but also because of the intrinsic simplicity of a 1:1 Hex:Acet mix instead of the 2:1:1 Hex:Acet/DCM mix. In addition, avoiding the use of DCM is beneficial in terms of human health and environmental sustainability. Treatment with isooctane was also evaluated and no statistically significant variations in compound recovery were observed when this treatment

was applied. Hence, this factor was not considered as essential for the development of the extraction process and it was not included in the final extraction protocol.

Fig. 2 shows the effect of the extraction solvent and the isooctane treatment for different compounds, such as TCEP and o,m,p-TCP. Fig. 2A shows a typical interaction graph, in which extraction solvent has a significant effect, whereas Fig. 2B shows an interaction graph where Hex:Acet and Hex:Acet/DCM give the same recovery rates. In both cases, Hex:DCM mixture can be rejected due to its inability to provide a good recovery of all compounds.

A total of 25 of the 59 targeted compounds were found to display a differential recovery index when extracted with different organic solvents (those with a p -value $0.05 \geq p$). After the multifactorial ANOVA analysis, pyrene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, benzo[*a*]pyrene, indeno[1,2,3-*cd*]pyrene and benzo[*g,h,i*]perylene were found to have a p -value between 0.05 and 0.10 and although near statistical significance they were excluded from the solvent-affected compounds list.

Analysis of the design performed for naphthalene shows the significance of the quadratic effect (BB) of the solvent which makes evident its significance on recovery indexes (Fig. 3). To corroborate that the model fits well to the data, graphical residual study was included in the analysis. Since residuals plots did not show any non-random structure (in other words, they behave randomly), it was assumed that the model fit to data well. Moreover, lack-of-fit test was also assessed and every compound showed significances over 5%. Optimisation of the design can be performed in Statgraphics Plus by fixing response at 100%. Each analysed case concludes that Hex:Acet regardless the isooctane treatment (yes/no) is the best combination required to obtain high recoveries. Similar graphics are shown for two other compounds: DMP and TBOEP.

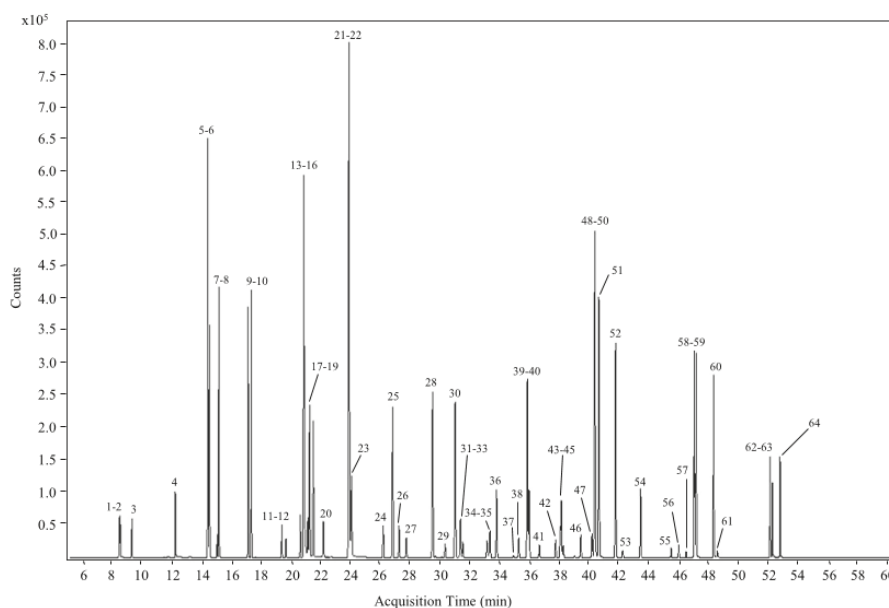


Fig. 4. Total Ion Chromatograms (TIC) achieved for GC-MS/MS in MRM acquisition mode for the standard mix at 800 ng mL^{-1} by using the optimal conditions. Peak identification: 1: naphthalene d-8 (IS); 2: naphthalene; 3: HCBD; 4: nicotine; 5: acenaphthylene; 6: DMP; 7: acenaphthene d-10 (IS); 8: acenaphthene; 9: fluorene; 10: DEP; 11: α -HCH; 12: HCB; 13: β -HCH; 14: γ -HCH; 15: TCEP; 16: OP; 17: phenanthrene d-10 (IS); 18: phenanthrene; 19: anthracene; 20: δ -HCH; 21: NP; 22: DiBP; 23: PCB 28; 24: PCB 52; 25: DBP; 26: malathion; 27: chlorpyrifos; 28: fluoranthene; 29: chlorphenirifos; 30: pyrene; 31: 2,4'-DDE; 32: α -endosulfan; 33: PCB 101; 34: BPA; 35: 4,4'-DDE; 36: 2,4'-DDD; 37: β -endosulfan; 38: PCB 118; 39: 2,4'-DDT; 40: 4,4'-DDD; 41: PCB 153; 42: TDCPP; 43: 4,4'-DDT; 44: BBzP; 45: PCB 138; 46: TPHP; 47: TBOEP; 48: 1,2-benzanthracene; 49: EHDPhP; 50: chrysene d-12 (IS); 51: chrysene; 52: TEHP; 53: PCB 180; 54: DEHP; 55: o,o,o-TCP; 56: o,m,p-TCP; 57: p,p,p-TCP; 58: benzo[*b*]fluoranthene; 59: benzo[*k*]fluoranthene; 60: benzo[*a*]pyrene; 61: perylene d-12 (IS); 62: indeno[1,2,3-*cd*]pyrene; 63: dibenz[*a,h*]anthracene; 64: benzo[*g,h,i*]perylene (IS).

3.2. GC-MS/MS optimisation for targeted compounds

Separation and acquisition conditions were optimised to achieve the best resolution, sensitivity, separation selectivity and peak shape.

The optimum MS conditions for the MRM method were established by optimising the collision energy and by defining time segments (Table 3). MRM in some cases had to be optimised to enhance selectivity by using low mass fragment ions for several compounds, such as $m/z =$

Table 4
Analytical parameters of the GC-EI-QqQ MS/MS method.

Compound	External calibration curve	R ²	IDL (pg)	IQL (pg)	MDL (ng g ⁻¹)	MQL (ng g ⁻¹)	Recovery ^a (% ± std)	Repeatability ^b		Intermediate precision ^b		MEC (%) ^c
								800 ng mL ⁻¹	10 ng mL ⁻¹	800 ng mL ⁻¹	10 ng mL ⁻¹	
Naphthalene	y = 0.1201x - 0.0002	0.9998	0.12	0.39	3.51	11.68	92 ± 6	1.43	9.47	3.53	7.22	2.72
HCBD	y = 0.1170x - 0.0014	0.9999	0.01	0.02	7.40	24.66	117 ± 8	1.55	9.72	3.62	7.21	33.88
Nicotine	y = 0.1227x - 0.0309	0.9998	0.37	1.24	10.26	34.21	31 ± 16	0.84	9.26	9.30	6.93	-27.30
Acenaphthylene	y = 2.0318x - 0.0253	0.9999	0.04	0.14	4.98	16.60	9 ± 26	0.39	10.40	2.21	6.64	18.78
DMP	y = 0.7629x + 0.0018	0.9996	0.02	0.08	5.18	17.26	114 ± 5	1.15	10.90	4.87	7.63	-1.68
Acenaphthene	y = 0.6873x - 0.0030	0.9999	0.03	0.10	0.99	3.31	114 ± 2	0.97	7.96	2.32	10.90	10.78
Fluorene	y = 1.2711x + 0.0205	0.9998	0.06	0.19	3.40	11.35	117 ± 1	1.79	9.22	3.84	8.41	-3.86
DEP	y = 0.8929x + 0.0220	0.9996	0.02	0.05	4.10	13.67	148 ± 43	1.54	7.65	4.29	5.95	57.89
α-HCH	y = 0.0510x - 0.0007	0.9999	0.02	0.07	0.28	0.93	110 ± 2	0.69	9.80	2.33	12.70	6.92
HCB	y = 0.0386x - 0.0006	0.9998	0.02	0.06	0.68	2.27	102 ± 2	0.93	10.0	3.20	15.30	13.71
β-HCH	y = 0.0338x - 0.0007	0.9997	0.01	0.02	3.85	12.83	116 ± 1	1.12	8.81	3.10	6.47	10.82
γ-HCH	y = 0.0787x - 0.0029	0.9998	0.01	0.02	1.31	4.38	112 ± 1	0.67	10.00	1.67	11.70	11.75
TDCEP	y = 0.0393x - 0.0014	0.9996	0.03	0.08	3.02	10.08	112 ± 16	1.54	12.30	2.35	5.68	14.79
OP	y = 1.0072x - 0.0183	0.9975	0.04	0.13	6.63	22.09	146 ± 4	1.86	15.40	3.44	10.10	26.87
Phenanthrene	y = 0.3691x - 0.0071	0.9998	0.07	0.22	1.21	4.05	129 ± 26	0.71	7.18	3.35	10.40	19.85
Anthracene	y = 0.3671x - 0.0131	0.9998	0.07	0.23	1.95	6.50	114 ± 5	0.39	10.30	3.22	12.00	19.89
δ-HCH	y = 0.0786x - 0.0015	0.9998	0.01	0.03	1.86	6.19	121 ± 4	4.26	11.40	6.60	10.90	9.47
NP	y = 0.8882x + 0.0246	0.9951	0.04	0.14	7.02	23.39	184 ± 10	2.58	15.40	7.53	9.85	14.61
DIBP	y = 0.6718x - 0.0117	0.9997	0.03	0.12	2.54	8.47	n.c.	0.75	9.05	1.44	10.80	41.15
PCB 28	y = 0.2399x - 0.0039	0.9998	0.01	0.03	0.35	1.15	114 ± 3	0.69	9.03	1.35	15.70	-3.17
PCB 52	y = 0.0753x - 0.0010	0.9998	0.01	0.04	0.19	0.62	118 ± 3	1.14	10.00	1.49	12.80	-4.71
DBP	y = 0.3414x - 0.0070	0.9993	0.06	0.18	2.44	8.13	n.c.	1.03	10.00	0.51	10.00	-17.83
Malathion	y = 0.1158x - 0.0057	0.9995	0.02	0.06	0.38	1.26	119 ± 2	1.80	10.90	1.17	20.60	11.45
Chlorpyrifos	y = 0.0582x - 0.0019	0.9996	0.26	0.86	5.75	19.17	118 ± 5	1.27	11.20	0.89	17.80	-6.00
Fluoranthene	y = 0.7230x - 0.0215	0.9998	0.06	0.19	2.63	8.77	128 ± 12	0.52	7.28	2.30	4.05	8.58
Chlorpheninfos	y = 0.0438x - 0.0005	0.9998	0.01	0.03	1.21	4.04	129 ± 4	1.87	15.00	1.33	6.18	4.76
Pyrene	y = 0.7216x - 0.0188	0.9998	0.06	0.19	0.95	3.16	129 ± 12	0.47	8.73	2.59	8.29	6.36
2,4'-DDE	y = 0.1550x - 0.0048	0.9996	0.01	0.03	0.31	1.03	124 ± 5	1.05	9.47	2.10	13.20	3.04
α-endosulfan	y = 0.0713x - 0.0020	0.9989	0.26	0.86	2.27	7.56	49 ± 2	1.84	12.70	2.87	5.88	5.91
PCB 101	y = 0.6652x - 0.0173	0.9989	0.01	0.03	0.26	0.87	99 ± 7	1.94	12.10	2.05	7.12	3.73
BPA	y = 0.8976x - 1.4893	0.9945	0.27	0.88	2.37	7.91	n.c.	6.91	37.70	3.31	17.90	-12.30
4,4'-DDE	y = 1.0660x - 0.0412	0.9987	0.01	0.05	0.41	1.37	103 ± 9	2.00	20.40	2.67	14.90	1.98
2,4'-DDD	y = 2.6253x - 0.0682	0.9990	0.02	0.05	0.43	1.44	98 ± 5	2.23	13.40	3.10	10.50	11.47
β-endosulfan	y = 0.0540x - 0.0023	0.9992	0.17	0.55	10.13	33.75	56 ± 2	1.84	14.10	3.42	7.00	0.06
PCB 118	y = 0.7595x - 0.0235	0.9989	0.22	0.73	0.41	1.37	98 ± 6	1.26	13.60	2.42	11.40	19.06
2,4'-DDT	y = 5.5499x - 0.1957	0.9991	0.02	0.08	0.83	2.78	98 ± 5	1.71	17.80	3.20	11.20	13.72
4,4'-DDD	y = 2.0208x - 0.0867	0.9995	0.06	0.21	2.01	6.70	110 ± 7	1.64	17.80	3.20	11.20	13.72
PCB 153	y = 0.4491x - 0.0123	0.9988	0.01	0.03	0.86	2.87	101 ± 7	1.63	12.50	2.29	10.50	1.02
TDCEP	y = 0.7203x - 0.0267	0.9996	0.04	0.12	3.01	10.02	136 ± 51	1.13	20.80	6.54	10.40	48.19
4,4'-DDT	y = 0.7749x - 0.0304	0.9986	0.02	0.06	1.87	6.22	124 ± 5	5.21	15.00	5.83	16.80	13.53
BBzP	y = 1.5557x + 0.0385	0.9998	0.03	0.11	2.99	9.96	n.c.	1.10	20.60	4.68	11.00	13.61
PCB 138	y = 0.4074x - 0.0116	0.9989	0.31	1.04	0.52	1.74	102 ± 7	1.84	12.90	3.34	9.57	5.60
TPhP	y = 0.2858x - 0.0059	0.9993	0.01	0.02	2.56	8.53	119 ± 28	1.14	21.50	2.16	14.50	-16.21
TBOEP	y = 0.3977x - 0.0265	0.9991	0.47	1.56	2.37	7.88	142 ± 42	1.80	19.20	9.52	11.40	-6.50
1,2-benzanthracene	y = 6.8084x - 0.1294	0.9999	0.09	0.28	1.46	4.88	103 ± 6	2.11	13.60	2.68	2.00	-8.51
EHDPhP	y = 2.2505x + 0.0185	0.9998	0.03	0.09	0.83	2.78	140 ± 42	1.13	27.30	5.76	10.60	-9.96
Chrysene	y = 6.7149x - 0.0874	0.9999	0.11	0.35	1.55	5.17	109 ± 9	3.71	12.90	1.95	7.34	-7.84
TEHP	y = 6.2935x - 0.1149	0.9995	0.07	0.23	0.64	2.14	130 ± 26	1.15	23.80	11.55	12.40	-7.26
PCB 180	y = 0.1881x + 0.0004	0.9999	0.04	0.13	2.30	7.68	104 ± 8	1.37	12.10	1.30	3.99	-6.58
DEHP	y = 1.5875x + 0.0655	0.9999	0.18	0.60	0.60	2.01	n.c.	1.18	17.30	4.36	10.20	29.06
o,o'-TCP	y = 0.1182x - 0.0025	0.9993	0.02	0.07	2.03	6.78	99 ± 13	1.43	19.20	4.15	8.92	30.71
o,m,p'-TCP	y = 0.1382x - 0.0023	0.9995	0.02	0.07	2.13	7.10	98 ± 12	1.07	20.80	3.81	18.00	31.15
p,p'-TCP	y = 0.0951x + 0.0025	0.9999	0.07	0.24	4.84	16.12	81 ± 18	1.83	21.30	3.95	13.80	30.31
Benzo[b]fluoranthene	y = 3.2510x - 0.0563	0.9998	0.04	0.14	0.82	2.74	86 ± 4	1.87	8.98	4.72	15.90	-21.22
Benzo[k]fluoranthene	y = 3.1515x - 0.0358	0.9999	0.04	0.14	0.84	2.80	85 ± 3	2.83	6.35	3.01	8.68	-20.54
Benzo[a]pyrene	y = 2.8403x - 0.0414	0.9999	0.06	0.21	1.19	3.96	84 ± 1	1.00	10.70	1.34	10.80	35.73
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	y = 1.5081 - 0.0133	0.9999	0.04	0.15	1.13	3.75	79 ± 3	6.34	14.50	3.69	11.30	-27.98
Dibenzo[a,h]anthracene	y = 0.6535x - 0.0058	0.9997	0.10	0.34	2.71	9.04	98 ± 5	2.90	19.10	3.35	10.80	-0.07
Benzo[g,h,i]perylene	y = 1.5373x - 0.0085	0.9998	0.07	0.22	0.80	2.65	82 ± 3	1.24	13.20	3.73	2.70	26.22

^a Recoveries calculated at a concentration of 100 ng mL⁻¹.

^b RSD values (%) for peak areas corresponding to each compound, measured from five consecutive injections within the same day (repeatability or intra-day precision) and on 5 different days (intermediate or inter-day precision), by using the dust QC sample spiked at concentrations of 800 and 10 ng mL⁻¹.

^c According to Kmellár et al. (2008), matrix effect coefficient (MEC, %) was calculated as $(1 - (\text{slope matrix}/\text{slope solvent})) \times 100$. n.c. = not calculated given that the presence in dust was higher than the spiked concentration.

99 for some OPFRs, $m/z = 77$ for APs or $m/z = 65$ for some phthalates (Bergh et al., 2010).

Fig. 4 shows the TIC achieved for the standard mix by using the optimal conditions. Due to the high number of compounds under study and the chemical similarity among some of them, there were several coelutions, which were solved by using specific transitions in the MRM mode (β -HCH and γ -HCH) or otherwise performing a joint quantification (2,4'-DDT and 4,4'-DDD).

3.3. Quality parameters

All the external calibration curves showed a good linearity in the studied range of analyte concentrations (from the respective MQL to 800 ng mL⁻¹) and the regression coefficients (R^2) were in all cases higher than 0.9945. As stated in Table 4, the results obtained in terms of repeatability were within the range 0.39–6.91% at 800 ng mL⁻¹ and from 6.35 to 37.73% at 10 ng mL⁻¹. Intermediate precision for the compounds under study was acceptable, with values lower than 11.50% and 20.60% at 800 ng mL⁻¹ and 10 ng mL⁻¹, respectively. IDLs were found between 0.01 pg (β -HCH) and 0.47 pg (TBOEP), and indicate the capability of the GC-MS/MS method to determine very low levels of target contaminants. IQLs values were proportionally higher than IDLs' and are also included in Table 4. However, MDLs and MQLs calculated in dust reflect that extraction, concentration, dilution, etc. add more error (Table 4), increasing consequently the measured detection limit. MDLs varied from 0.19 ng g⁻¹ (PCB 52) to 10.26 ng g⁻¹ (nicotine).

The mix of dust samples (QC sample) was analysed and it was found that DEP, OP, NP, DiBP, DBP, BPA, TDCPP, BBzP, TBOEP, EHDPHP and DEHP were already present in the dust sample used to calculate the recoveries >130% and, thus, this contribution was subtracted for the calculation of % R. Recovery values calculated for low and medium concentrations are included in supplementary information (Fig. SI2).

Matrix effect coefficients fluctuated from -27.98% (for indeno [1,2,3-cd]pyrene) to 57.89% (for DEP). As described by Kmeřár et al. (2008), depending on the increase/decrease in the percentage of the slope, different matrix effects could be distinguished: (i) mild signal suppression effect (from -20% to 0%), (ii) mild signal enhancement effect (between 0% and 20%), (iii) medium signal suppression effect (from -50% to -20%), (iv) medium signal enhancement effect (from 20% to 50%), (v) strong signal suppression effect (below -50%), and (vi) strong

signal enhancement effect (above 50%). In our study, matrix effect coefficients for 44 of the compounds under study (75%) were found within the range in which the matrix effect is negligible (from -20% to 20%). Therefore, the solvent-based calibration curve could be considered as a fitting quantification strategy. On the other hand, 14 of the analysed contaminants presented medium matrix effect (10 analytes signal enhancement and the other 4 signal suppression) and only 1 compound showed a strong signal enhancement, specifically, a phthalate (DEP). In those cases where the matrix effect was high, quantification must be considered with caution or either an additional clean up step should be applied.

Concerning the blank study, procedural blanks allowed to subtract the contribution of the blanks from QCs and house samples. In these blanks only the contribution of naphthalene, acenaphthylene and DEP exceeded 10% of the levels detected in the samples and this contribution was subtracted. Variability among several blanks was assessed (Table SI1) and compared to aspiration blanks (Table SI2). The study showed that neither the vacuum cleaner nor the nylon filter employed in dust extracts did not contaminate the final extract neither generated noticeable loss of analytes. This means that there is no noticeable contribution from the plastic pieces of the vacuum cleaner to the dust matrix. Aspiration blanks values are included in supplementary information (Table SI2).

3.4. Application to the dust sample set

Within the 59 studied pollutants, a total of 53 compounds were detected at least in one of the analysed samples. HCBd, malathion, chloropheninfos, δ -HCH, α - and β -endosulfan were never detected. Three pollutants (α -HCH, HCB and NP) were present in only one sample. γ -HCH, PCB 180 and dibenzo[*a,h*]anthracene were below the MQL. The number of contaminants in indoor dust ranged from 34 to 49 compounds, being the houses in the central district of Barcelona the most contaminated. As an example, Fig. 5 shows the MRM chromatogram achieved for one of the dust extracts, identifying some of the most abundant pollutants, which were found in average concentrations beyond 4796 ng g⁻¹. It is interesting the fact that, apart from phthalates, the two more ubiquitous compounds were nicotine and TBOEP, and both of them reached levels higher than 20,000 ng g⁻¹ in two different samples.

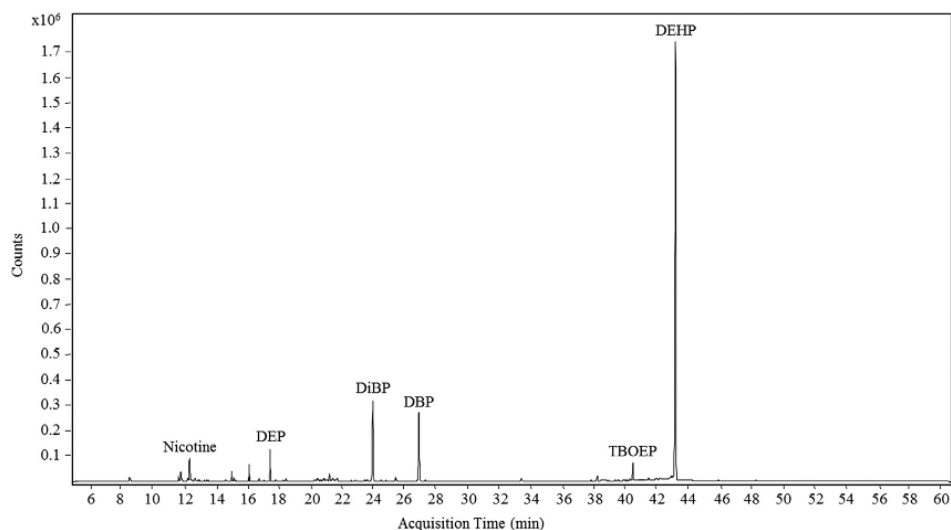


Fig. 5. MRM chromatogram of the most abundant pollutants presented in dust sample 11.

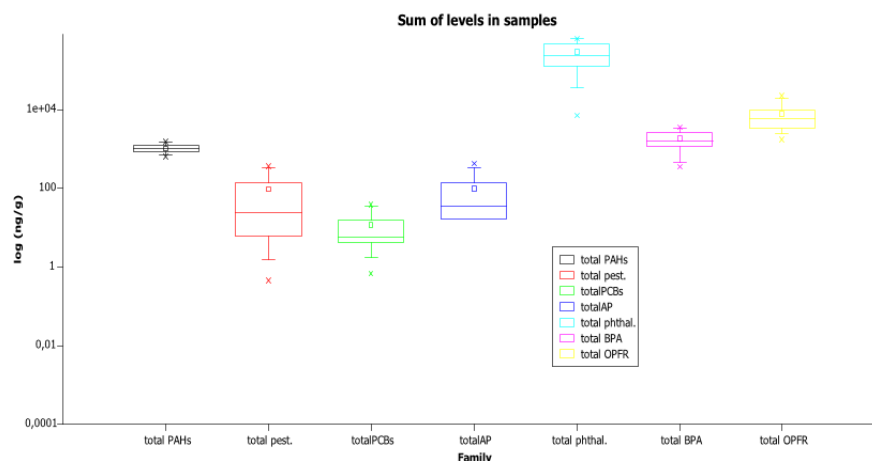


Fig. 6. Total amount of the different contaminant families in all the analysed samples.

Fig. 6 shows the sum of levels of the different pollutant families where plasticizers, specifically phthalates followed by OPFRs and BPA were the compounds found in the highest concentration. The level of phthalates varied from 7059 to 633,867 ng g^{-1} , whereas BPA had values oscillating in the range 350–3545 ng g^{-1} , similar to those reported in dust from 100 Swedish preschools and houses from the eastern United States (Larsson et al., 2017; Loganathan and Kannan, 2011). Total concentration of OPFRs ranged between 1747 and 21,810 ng g^{-1} . Σ PAHs oscillated from 329 to 1493 ng g^{-1} , values which were near to those reported by Wang et al. in street dust and surface soil samples in urban areas of Dalian, a coastal city in China (Wang et al., 2009) and for indoor dust from dust samples collected from university campuses in Shanghai (Peng et al., 2012), and slightly over those found in residential dust from Northern and Central California (Deziel et al., 2014) and indoor dust collected within the area of Palermo (Italy) (Mannino and Orecchio, 2008). These values are below those reported in household dust samples from Germany (Abb et al., 2010). APs were presented in the range 6–419 ng g^{-1} ; Kubwavo et al. reported similar values for OP but higher for NP in urban Canadian single family dwellings (Kubwavo et al., 2016). Surprisingly, pesticides were detected at levels between 0.4 and 363 ng g^{-1} , being DDTs and DDEs the main contributors and reflecting historical pollution. Finally, PCBs could be considered as the group found in the lowest concentration, with levels from 0.7 to 38 ng g^{-1} , values which are below the averages showed by Abb et al. (2010).

4. Conclusions

The developed method allowed a reliable detection for the organic micropollutants belonging to several chemical families and guarantees efficiency during the extraction process thanks to the optimization by DOE. Matrix effect was assessed and only one compound (DEP) showed a strong signal enhancement effect. A blank study was also performed to evaluate contribution from the sampling and extraction steps, as well as laboratory ambience. Variability between that samples turned out to be significant for phthalates and organophosphorous flame retardants, as well some PAHs. However, this contribution could be controlled through procedural blanks. This multiresidue approach facilitates the monitoring of a wide variety of pollutants and provide information of a large number of contaminants that are adsorbed in dust from indoor environments. Dust contaminants may represent potential risks for human health, and thus, the monitoring of these pollutants is important

to determine their effects. The encountered concentrations in household dust samples are similar to those reported in similar indoor dust studies worldwide and this supports the method validation.

Acknowledgments

We thank Dr. Albert Manich for the assistance with statistical analysis, and Dori Fanjul and Dr. Roser Chalera for their patience and help concerning the GC–MS/MS assistance. We also have to mention the financial support from the *Programa Operativo Empleo Juvenil 2014–2020* (E-08-2016-0313370) and *Iniciativa de Empleo Juvenil y Fondo Social Europeo* from Ministerio de Economía y Competitividad, Spain. At last but not least, thanks to Rubén Ballesteros and Pablo Zapata for sharing their knowledges, time and friendship. Thanks also to those colleagues, family and friends that opened their houses for vacuuming.

Appendix A. Supplementary data

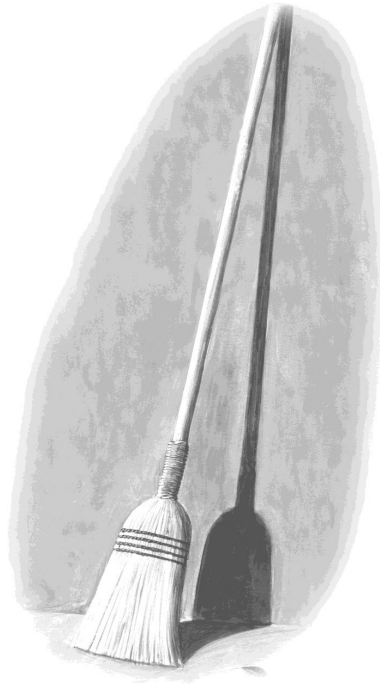
Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.186>.

References

- Abb, M., Breuer, J.V., Zeitz, C., Lorenz, W., 2010. Analysis of pesticides and PCBs in waste wood and house dust. *Chemosphere* 81, 488–493.
- Bergh, C., Torgrip, R., Östman, C., 2010. Simultaneous selective detection of organophosphate and phthalate esters using gas chromatography with positive ion chemical ionization tandem mass spectrometry and its application to indoor air and dust. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 24, 2859–2867.
- Bergman, A., Heindel, J.J., Jobling, S., Kidd, K.A., Zoeller, R.T., 2013. State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals 2012. Summary for Decision-Makers. United Nations Environment Programme and the World Health Organization.
- Butte, W., Heinzow, B., 2002. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 175, 1–46.
- Cristale, J., Lacorte, S., 2013. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorous flame retardants in sediment, sludge and dust. *J. Chromatogr. A* 1305, 267–275.
- Dąbrowski, Ł., 2016. Review of use of keepers in solvent evaporation procedure during the environmental sample analysis of some organic pollutants. *TrAC Trends Anal. Chem.* 80, 507–516.
- Deziel, N.C., Rull, R.P., Colt, J.S., Reynolds, P., Whitehead, T.P., Gunier, R.B., Month, S.R., Taggart, D.R., Buffler, P., Ward, M.H., Metayer, C., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential dust and risk of childhood acute lymphoblastic leukemia. *Environ. Res.* 133, 388–395.
- Dirtu, A.C., Ali, N., Van den Eede, N., Neels, H., Covaci, A., 2012. Country specific comparison for profile of chlorinated, brominated and phosphate organic contaminants in indoor dust. Case study for Eastern Romania, 2010. *Environ. Int.* 49, 1–8.

- Fajgelj, A., Ambrus, A., 2000. Principles and practices of method validation. Special Publication No. 256. RSC Publishing, London (United Kingdom).
- Fournier, K., Glorennec, P., Bonvallot, N., 2014. An exposure-based framework for grouping pollutants for a cumulative risk assessment approach: case study of indoor semi-volatile organic compounds. *Environ. Res.* 130, 20–28.
- Gore, A.C., Crews, D., Doan, L.L., La Merrill, M., Patisaul, H., Zota, A., 2014. Introduction to endocrine disrupting chemicals (EDCs). A Guide for Public Interest Organizations and Policy-makers. Endocrine Society, IPEN.
- Gunier, R.B., Nuckols, J.R., Whitehead, T.P., Colt, J.S., Deziel, N.C., Metayer, C., Reynolds, P., Ward, M.H., 2016. Temporal trends of insecticide concentrations in carpet dust in California from 2001 to 2006. *Environ. Sci. Technol.* 50, 7761–7769.
- Ionas, A.C., Covaci, A., 2013. Simplifying multi-residue analysis of flame retardants in indoor dust. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93, 1074–1083.
- Kim, S.K., Kim, K.S., Sang, H.H., 2016. Overview on relative importance of house dust ingestion in human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): international comparison and Korea as a case. *Sci. Total Environ.* 571, 82–91.
- Knellár, B., Fodor, P., Pareja, L., Ferrer, C., Martínez-Uroz, M.A., Valverde, A., Fernández-Alba, A.R., 2008. Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multi-class vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1215, 37–50.
- Król, S., Zabiegała, B., Namieśnik, J., 2012. PBDEs in environmental samples: sampling and analysis. *Talanta* 93, 1–17.
- Kubwabo, C., Rasmussen, P.E., Fan, X., Kosarac, I., Wu, F., Zidek, A., Kuchta, S.L., 2013. Analysis of selected phthalates in Canadian indoor dust collected using household vacuum and standardized sampling techniques. *Indoor Air* 23, 506–514.
- Kubwabo, C., Rasmussen, P.E., Fan, X., Kosarac, I., Grenier, G., Coleman, K., 2016. Simultaneous quantification of bisphenol A, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in indoor dust by gas chromatography-tandem mass spectrometry and a comparison between two sampling techniques. *Anal. Methods* 8, 4093–4100.
- Larsson, K., Lindh, C.H., Jönsson, B.A.G., Giovanoulis, G., Bibi, M., Bottai, M., Bergström, A., Berglund, M., 2017. Phthalates, non-phthalate plasticizers and bisphenols in Swedish preschool dust in relation to children's exposure. *Environ. Int.* 102, 114–124.
- Loganathan, S.N., Kannan, K., 2011. Occurrence of bisphenol A in indoor dust from two locations in the Eastern United States and implications for human exposures. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 61, 68–73.
- Ma, Y., Hites, R.A., 2013. Electron impact, electron capture negative ionization and positive chemical ionization mass spectra of organophosphorus flame retardants and plasticizers. *J. Mass Spectrom.* 48, 931–936.
- Ma, W.L., Subedi, B., Kannan, K., 2014. The occurrence of bisphenol A, phthalates, parabens and other environmental phenolic compounds in house dust: a review. *Curr. Org. Chem.* 18, 2182–2199.
- Maertens, R.M., Bailey, J., White, P.A., 2004. The mutagenic hazards of settled house dust: a review. *Mutat. Res. Rev. Mutat. Res.* 567, 401–425.
- Mannino, M.R., Orecchio, S., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo (Italy) area: extraction, GC–MS analysis, distribution and sources. *Atmos. Environ.* 42, 1801–1817.
- Martínez-Vidal, J.L., Garrido-Frenich, A., 2006. Pesticide Protocols. Humana Press, Inc, Totowa (NJ, USA).
- Mendell, M.J., 2007. Indoor residential chemical emissions as risk factors for respiratory and allergic effects in children: a review. *Indoor Air* 17, 259–277.
- Mercier, F., Gilles, E., Saramito, G., Glorennec, P., Le Bot, B., 2014. A multi-residue method for the simultaneous analysis in indoor dust of several classes of semi-volatile organic compounds by pressurized liquid extraction and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1336, 101–111.
- Morales, L., Martrat, M.G., Olmos, J., Parera, J., Vicente, J., Bertolero, A., Ábalos, M., Lacorte, S., Santos, F.J., Abad, E., 2012. Persistent organic pollutants in gull eggs of two species (*Larus michahellis* and *Larus audouinii*) from the Ebro delta natural park. *Chemosphere* 88, 1306–1316.
- National Academies of Sciences, Engineering and Medicine, 2016. Health Risks of Indoor Exposure to Particulate Matter: Workshop Summary. The National Academies Press, Washington DC (USA).
- NIOSH, 1994. Polynuclear aromatic hydrocarbons by GC. In: Eller, P.M., Cassinelli, M.E. (Eds.), NIOSH Manual of Analytical Methods. U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati (OH, USA), pp. 1–7.
- Patel, S., Meher, B.R., 2016. A review on emerging frontiers of house dust mite and cockroach allergy research. *Allergol. Immunopathol.* 44, 580–593.
- Peng, H., Yang, Y., Liu, M., Zhou, J.L., 2012. PAHs in indoor dust samples in Shanghai's universities: levels, sources and human exposure. *Environ. Geochem. Health* 34, 587–596.
- Quirós-Alcalá, L., Bradman, A., Nishioka, M., Harnly, M.E., Hubbard, A., McKone, T.E., Ferber, J., Eskenazi, B., 2011. Pesticides in house dust from urban and farmworker households in California: an observational measurement study. *Environ. Health* 10 (19), 1–15.
- Sun, X., Hu, H., Zhong, Z., Jin, Y., Zhang, X., Guo, Y., 2015. Ultrasound-assisted extraction and solid-phase extraction as a cleanup procedure for organochlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls determination in aquatic samples by gas chromatography with electron capture detection. *J. Sep. Sci.* 38, 626–633.
- Van den Eede, N., Dirtu, A.C., Ali, N., Neels, H., Covaci, A., 2012. Multi-residue method for the determination of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust. *Talanta* 89, 292–300.
- Wang, D.G., Yang, M., Jia, H.L., Zhou, L., Li, Y.F., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and surface soil: comparisons of concentration, profile, and source. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 56, 173–180.
- Weschler, C.J., Nazaroff, W.W., 2010. SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. *Atmos. Environ.* 44, 3609–3620.
- Whitehead, T.P., Brown, F.R., Metayer, C., Park, J.S., Does, M., Dhaliwal, J., Petreas, M.X., Buffer, P.A., Rappaport, S.M., 2014. Polychlorinated biphenyls in residential dust: sources of variability. *Environ. Sci. Technol.* 48, 157–164.

Información suplementaria (artículo 1)



Supplementary Information

Table SII Values for procedural blanks performed in different extractions (ng g⁻¹) and their related CVs.

	EXTRACTION (blank contribution, ng)										DISPERSION			
	1		2		3		4		5		SD	Av.	CV	n
Naphthalene	123	170			120	140	89.7	88.6	91.9	90.1	29.7	105	28.4	8
HCBD														
Nicotine			14.5	32.8	9.0		6.40				11.9	14.9	79.8	4
DMP			0.7		0.1	0.6	0.5		0.3	0.5	0.2	0.4	48.0	6
Acenaphthylene			11.6		8.7	6.3	5.6	10.5	10.9	11.0	2.4	8.4	29.0	7
Acenaphthene							9.8	10.9	10.1	9.4	0.6	8.2	7.4	4
DEP					108.5			87.0	63.4	62.3	22.0	68.6	32.0	4
Fluorene	5.1	5.6	6.4		5.3	5.5	4.5	4.7	4.1	4.0	0.8	4.6	17.0	9
α-HCH									4.3	4.3	0.0	2.8	0.0	2
HCB			0.1	0.1	0.1		0.1	0.1			0.0	0.1	12.2	5
TDCEP			14.1	14.1	14.0	14.4	13.9	13.9	14.1	14.0	0.1	12.5	1.1	8
β-HCH				4.2			4.2				0.0	2.8	0.1	2
γ-HCH														
OP	12.8	9.1			17.5	13.0	13.0	13.9	10.5	11.1	2.5	11.5	22.0	8
Phenanthrene	4.1	5.3									0.9	3.4	24.8	2
Anthracene			2.4	2.3	2.2		2.2	2.2	3.0	3.0	0.4	2.2	17.2	7
δ-HCH	0.012													
DiBP							39.7	38.6	28.2	28.0	6.4	28.2	22.6	4
PCB28			1.9	1.9			1.9	1.9			0.0	1.5	1.2	4
NP			16.9	14.7	13.9	10.3	9.9	10.3	9.3	9.8	2.8	10.9	26.1	8
PCB52				83.6	78.7						3.5	55.2	6.3	2
DBP	41.5	39.8		60.0	40.5	46.3	33.4	33.8	33.2	36.5	8.5	37.4	22.8	9
Malathion														
Chlorpyrifos			6.4	6.0			6.5				0.2	4.8	5.1	3
Fluoranthene		2.5			2.5	2.6	2.1	1.9	1.8	1.8	0.4	1.9	19.0	7
Chlorphenvinfos		0.5												
2,4'-DDE														

Pyrene				2.9	3.1					0.1	2.0	7.1	2	
PCB101								0.1				-		
α -endosulfan												-		
4,4'-DDE		0.1										-		
BPA			261.6	184.9	214.0		247.1	230.1	233.0	169.1	33.2	196.6	16.9	7
2,4'-DDD	0.005	0.007									0.0	0.0	31.6	2
β -endosulfan													-	
PCB118													-	
2,4'-DDT+4,4'-DDD					214.0		247.1	230.1	233.0	169.1	30.1	187.2	16.1	5
PCB153													-	
TDCPP	1.3		1.6	1.6	2.3	2.0	1.6	1.9	1.7	1.5	0.3	1.6	19.2	9
BBzP		5.4			7.7	7.6		6.4	4.9	5.1	1.3	5.5	23.1	6
PCB138													-	
4,4'-DDT													-	
TPhP			7.6	7.9	6.4	6.9	6.7	6.4	6.3	6.5	0.6	6.2	10.0	8
TBOEP					20.4		20.3	9.4	14.7	14.0	4.7	13.9	33.5	5
EHDPhP			19.0	19.4	13.6	12.7	16.6	11.1	11.2	12.0	3.4	13.2	25.7	8
1,2-benzanthracene	0.02	3.0									2.1	1.7	123.4	
Chrysene	0.02	3.0									2.1	1.7	123.4	
TEHP			1.6	1.6	2.3	1.8	1.7	0.0	1.7	1.6	0.7	1.4	45.9	7
PCB180													-	
DEHP	89.7						157.1		154.0	115.1	32.4	109.6	29.6	4
o,o,o-TCP	6.6	5.6			9.5	6.4			9.2	10.9	2.1	7.2	29.6	6
o,m,p-TCP	6.6	5.6			10.0	8.3			9.8	10.6	2.0	7.6	26.5	6
p,p,p-TCP	6.6	5.6			9.1	7.0			8.6	9.7	1.6	6.9	23.3	6
Benzo(b)fluoranthene		1.1											-	
Benzo(k)fluoranthene		1.1	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7				0.3	1.4	17.8	5
Benzo(a)pyrene			0.5	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3	27.3	8
Indeno(1,2,3-cd)pyrene		2.3											-	
Bibenz(a,h)anthracene		0.8											-	
Benzo(g,h,i)perylene		2.8	3.2	2.3	2.8	2.2	2.1				0.4	2.3	18.9	5

* DEHP, TEHP, EHDPhP, TBOEP, BBzP, DBP, NP, DiBP, OP, DEP, acenaphthylene, DMP and naphthalene showed a high CV >20% (n \geq 4) and therefore cannot be considered as reproducible in blanks.

Tabla SI2 Comparison between procedural blanks (PB) and aspiration blanks (AB) through average values (ng g⁻¹).

	PB1	PB2	Average PB	Average AB	AB1	AB2	AB3
Naphthalene	122.61	169.82	146.21	99.59	107.95	108.31	82.51
HCBD							
Nicotine							
DMP	10.80	12.65	11.72	6.42	6.32	6.76	6.18
Acenaphthylene	55.75	73.18	64.46	18.70	19.79	19.33	16.99
Acenaphthene	3.71	4.82	4.27	1.68	2.14	1.57	1.33
DEP	649.38	734.20	691.79	107.83	92.54	115.83	115.13
Fluorene	5.12	5.58	5.35	1.83	2.55	1.80	1.16
alpha-HCH							
HCB							
TDCEP	0.75	0.39	0.57	0.23	0.17	0.24	0.27
beta-HCH							
gamma-HCH							
OP	12.76	9.12	10.94	5.27	4.23	5.69	5.89
Phenanthrene	4.11	5.32	4.72	2.50	2.26	3.32	1.91
Anthracene	4.12	5.31	4.71	2.52	2.27	3.36	1.91
delta-HCH	0.01		0.01	0.02		0.02	0.03
DiBP	96.19	59.52	77.86	40.63	38.60	42.11	41.19
PCB28							
NP	1.16	3.42	2.29	1.04	2.25	0.34	0.52
PCB52		0.02	0.02	0.03	0.04	0.02	
DBP	41.53	39.77	40.65	13.26	12.94	11.96	14.89
Malathion							
Chlorpyrifos							
Fluoranthene	0.49	2.47	1.48	0.36	0.44	0.40	0.25
Chlorphenvinfos		0.45	0.45				
2,4'-DDE							
Pyrene	0.52	5.27	2.90	0.41	0.53	0.41	0.29
PCB101							
alpha-endosulphan							
4,4'-DDE		0.10	0.10				
BPA	6.48	5.31	5.89	11.03	18.21	6.50	8.37

2,4'-DDD							
Beta-endosulphan							
PCB118							
2,4'-DDT+4,4'-DDD							
PCB153							
TDCPP	1.25	3.11	2.18	1.76	1.73	2.15	1.39
BBzP	2.79	5.37	4.08	1.28	1.60	1.21	1.04
PCB138							
4,4'-DDT							
TPhP	0.63	0.46	0.55	0.17	0.27	0.13	0.12
TBOEP	0.71	1.75	1.23	1.13	1.61	1.00	0.79
EHDPhP	4.63	4.74	4.68	0.71	0.84	0.67	0.64
1,2-benzanthracene	0.02	3.01	1.51	0.30	0.53	0.26	0.09
Chrysene	0.02	2.99	1.50	0.26	0.42	0.26	0.09
TEHP	0.68	0.85	0.76	0.18	0.18	0.19	0.18
PCB180							
DEHP	89.65	5018.39	2554.02	20.91	25.24	18.87	18.62
o,o,o-TCP	6.56	5.59	6.07	6.16	5.11	4.92	8.46
o,m,p-TCP	6.62	5.64	6.13	6.19	5.15	4.98	8.45
p,p,p-TCP	6.60	5.65	6.12	6.25	5.25	5.00	8.50
Benzo(b)fluoranthene		1.10	1.10	0.18	0.25	0.23	0.06
Benzo(k)fluoranthene		1.11	1.11	0.19	0.25	0.24	0.06
Benzo(a)pyrene		1.40	1.40	0.23	0.22	0.24	
Indeno(1,2,3-cd)pyrene		2.27	2.27	0.24	0.21	0.26	
Bibenz(a,h)anthracene		0.80	0.80	0.24	0.25	0.23	
Benzo(g,h,i)perylene		2.84	2.84	0.23	0.26	0.32	0.12

* Contributions from PB and AB are similar excepting some of those cases in which variability of blanks has been previously shown to be unrepeatably, such as DEHP, TEHP, EHDPhP, BBzP, BPA, DBP, DEP, acenaphthylene and DMP.

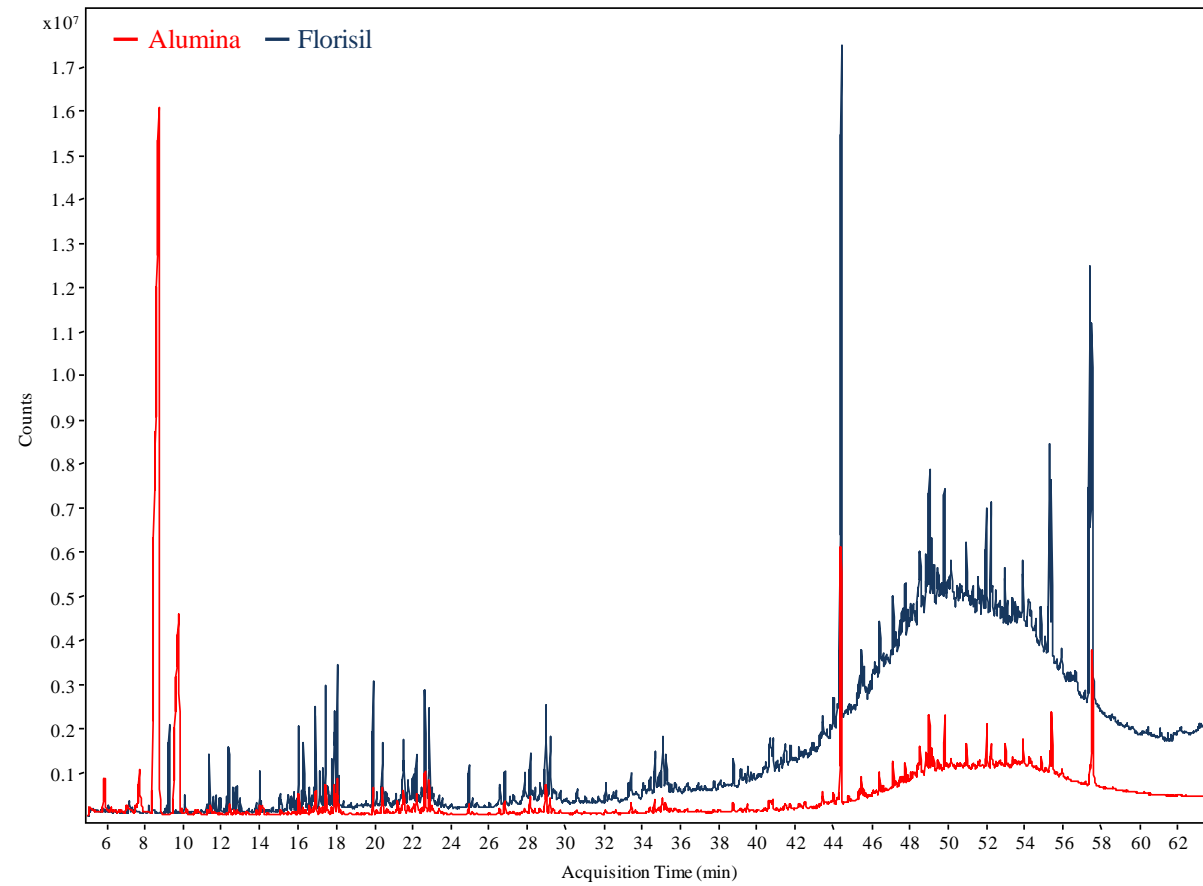


Figure S11. Comparison of the total ion chromatogram (TIC) of a dust sample extracted with Hex:Acet by using both alumina and florisil cartridges.

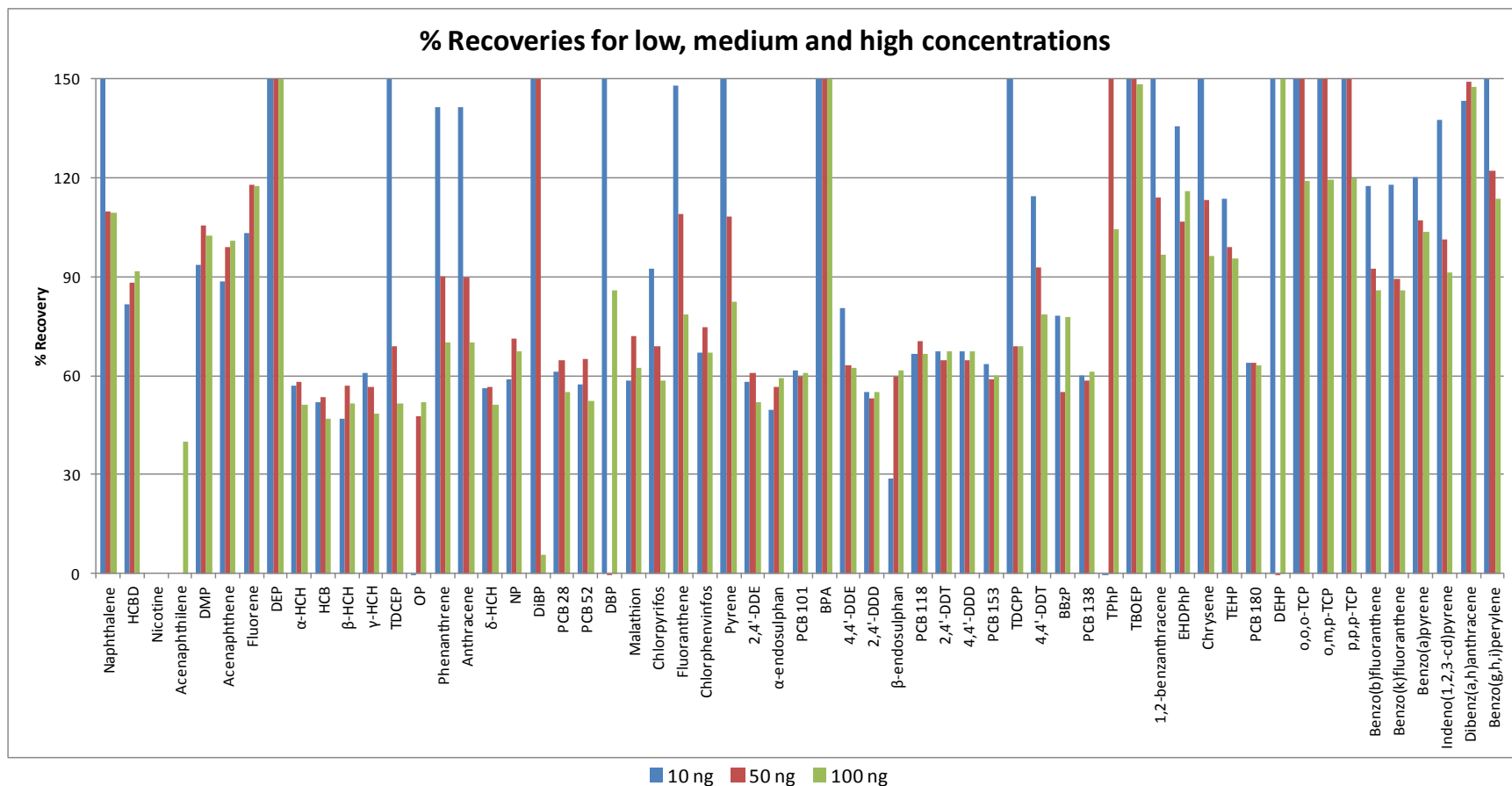


Figure SI2. Percentage recoveries for spiked dust samples with 10, 50 and 100 ng of standards (0.01, 0.05 and 0.1 ng μL^{-1}).

Quality control samples were assessed at low, medium and high concentrations to verify that recoveries (%R, n=1) within the whole linear range were optimal. As shown in figure SI1, %R for most of plasticizers and flame retardants were found to be higher than 100%. This fact was attributed to the low concentrations spiked which are alike the contribution of dust samples. Thus, only high levels were considered in order to obtain reliable values of accuracy expressed as %R.

3.3. Artículo 2.

Differential occurrence, profiles and uptake of dust contaminants in the Barcelona urban area.

Miguel Velázquez Gómez, Silvia Lacorte.





Differential occurrence, profiles and uptake of dust contaminants in the Barcelona urban area



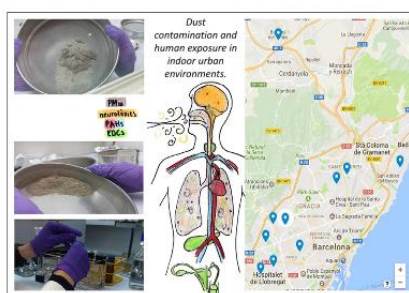
M. Velázquez-Gómez, E. Hurtado-Fernández*, S. Lacorte

Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain

HIGHLIGHTS

- Target organic pollutants ubiquitous in both public and private spheres of the city.
- Significant differences in their occurrence patterns attending to sampling place.
- Human exposure assessment reveals high uptakes for toddlers and adult workers.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 25 April 2018
Received in revised form 27 July 2018
Accepted 4 August 2018
Available online 06 August 2018

Keywords:
Indoor dust
School
Museum
Library
Organic contaminants
Human exposure

ABSTRACT

Dust is a complex but increasingly used matrix to assess human exposure to organic contaminants both in indoor and outdoor environments. Knowledge concerning the effects of organic pollution towards health outcome is crucial. This study is aimed to determine the presence of legacy compounds (DDTs and polychlorinated biphenyls, PCBs), compounds used in recent times (organophosphorous flame retardants, organophosphorous pesticides, BPA, phthalates and alkylphenols) and compounds originated from combustion processes (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) as well as nicotine in indoor environments along the metropolitan area of Barcelona. Monitored sites include public areas with high turnout (high schools, museums samples) and libraries and private spaces (houses and cars). Almost all compounds (57 over the 59 targeted) were found in each dust sample and libraries and schools were the most contaminated, with concentrations of \sum phthalates and \sum OPFRs up to 15 and 10 mg g^{-1} , respectively. One-way ANOVA tests, Tukey contrasts and principal component analysis (PCA) revealed that sampling place influenced the observed contamination profiles and public and private environments were clearly differentiated. Finally, based on the concentrations detected, a deterministic calculation was performed to estimate the total daily intakes of each compound via dust. This information was used to evaluate the human exposure for toddlers, teenagers and adult workers. Consistently, the highest concentrations coming from plasticisers and flame retardants gave the major exposure rates. As expected, toddlers were the most affected group followed by museum and library workers, although the levels were below the reference doses.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author at: Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, C/Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain.
E-mail address: elena.hurtado@idaea.csic.es (E. Hurtado-Fernández).

1. Introduction

In the last decades there has been an increasing concern about human exposure to indoor dust because it is the origin of immune reactions, such as respiratory and dermatological inflammations, asthma or allergies (Patel and Meher, 2016). Besides this natural sensitivity effect, exposure to dust represents an important source to several contaminants (Moreau-Guigon and Chevreuil, 2014; Schreder et al., 2016) that have been related to adverse health effects such as endocrine disruption (Bonefeld-Jørgensen et al., 2007; Routledge et al., 1998), neurotoxicity (Rauh et al., 2006) and long-term effects as carcinogenesis (Deziel et al., 2014). Chemicals leach and are released to the indoor environment from furniture (sofas, mattresses, chairs, curtains, etc), electronic equipment (TV, computers, electrodomestics), construction materials, paints and other components where they are added as preservatives, additives or simply to comply with safety regulations. Other consumer products such as pesticides or personal care pharmaceuticals can also be present in indoor dust as a result of their use in domestic applications or for personal hygiene (Little et al., 2012; Rudel and Perovich, 2009; Weschler and Nazaroff, 2008). Indoor environments act as a chemical reservoir in which steady temperature and lack of extreme variations in outdoor weather conditions (rain or sunlight or microorganism activity) provides a suitable frame to accumulate and preserve pollutants, and reach high levels otherwise never expected (Maertens et al., 2004). Exposure to dust has health implications for adults, but even more for toddlers, for whom intake tends to be higher than those for stay-home adults (Kanazawa et al., 2010) because their hand-to-mouth habit. People are inevitably exposed to multiple contaminants via indoor dust and this situation may trigger a differential and additive toxicity (Fournier et al., 2014). Therefore, the measurement of a large number of compounds provides a realistic scenario of concurrent exposure. That is why a trans-family multi-pollutant approach (in other words, a multi-residue method) is considered representative to assess home air quality (Fournier et al., 2014; Ionas and Covaci, 2013; Mercier et al., 2014). Accordingly, this study includes both legacy compounds, the so-called persistent organic pollutants (POPs) and modern compounds which have emerged as replacement for POPs or used in domestic goods and include plasticisers, and organophosphorus flame retardants (OPFRs) or non-chlorinated pesticides. In addition, urban environments are associated to the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are generated from combustion and car exhausts. Finally, nicotine has been included because of its high consumption and associated neurotoxicity.

The presence of legacy POPs in indoor dust is associated to their past use. Polychlorinated biphenyls (PCBs), although nowadays forbidden, have been in the market since 1920s due to their physical properties including redox and thermal stability, non-flammability, excellent electrical insulating properties, resistance to acids and bases and compatibility with organic materials (Mullins et al., 1984). Their historic use in electronic material, as additives in oils, paints, adhesives, sealants and as plasticisers has prompted their detection in indoor dust and are associated with carcinogenic, immunologic, neurologic, hormonal and reproductive effects to humans (Arisawa et al., 2005; Dirtu et al., 2012; Kuusisto et al., 2007).

Pesticides have also been detected in indoor environments associated to direct application by professional applicators and homeowners and their transport by wind from outside (Gunier et al., 2016; Richards et al., 2016) or carried by animals and humans from outside environments. Legacy pesticides, such as organochlorine pesticides (OCPs, including DDT and its degradation products), show high carcinogenicity potential and developmental health effects (Colborn et al., 1993; Rogan and Ragan, 2007). Although OC pesticides are nowadays banned, the new replacements such as organophosphorus pesticides are highly neurotoxic and chronic *in utero* and postnatal exposures

has been associated to poorer neurodevelopment in children, altered foetal growth and shortened gestational duration (Engel et al., 2007; Rauh et al., 2006).

On the other hand, plasticisers and other additives were placed in the market in the 1920 and are nowadays employed in many materials, such as furniture, construction materials, electronic goods, etc. Phthalates, alkylphenols and bisphenol A are low molecular weight substances which are monomers or added to polymeric materials to improve their flexibility, softness, adhesion and electrical or thermal properties (Wypych, 2017). Their occurrence in indoor dust has been reported in Swedish homes associated to building characteristics (Bornehag et al., 2005). The 30s and 40s were the “golden age” of plasticisers synthesis and application, but in the early 2000s restrictions for market use were implemented because their exposure via inhalation, ingestion, and dermal absorption posed a risk on human health (Li et al., 2016; Subedi et al., 2017). Phthalates cause reproductive effects, endocrine disruption and carcinogenic responses (Bonefeld-Jørgensen et al., 2007; Colborn et al., 1993; Rudel and Perovich, 2009).

Another group of emerging or re-emerging contaminants are organophosphorus flame retardants (OPFRs). Widely employed as additives to meet flammability standards for materials such as plastics, electronics or furniture, they are the new substitutes for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), banned from the market in early 2000. OPFRs are not chemically bonded to final products promoting the leaching from the material and they are widely distributed in indoor environments (Cristale et al., 2018; Van den Eede et al., 2011). These compounds have been found to interfere with growth and behave as hepatotoxic, as well as being suspected carcinogens in kidney, brain and thyroid. They also have been related to “sick house syndrome” (Kanazawa et al., 2010), dermatitis (Camarasa and Serra-Baldrich, 1992), reduced thyroid hormone levels and decline in sperm concentration (Meeker and Stapleton, 2010).

Another series of contaminants highly associated to dust, especially in urban areas, are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). PAHs are emitted as a result of anthropogenic activities such as cars' exhausts but also from natural combustion processes of all types of organic matter. They are very persistent and toxic and have become widespread in indoor dust. Human exposure through ingestion and dermal contact causes genotoxicity, carcinogenicity, immunotoxicity and reproductive toxicity (Deziel et al., 2014; Liu et al., 2007). Finally, nicotine was also analysed because of its neurotoxic effects and high social impact as indicator of cigarette smoking areas.

Considering that numerous contaminants can be associated to indoor environments and can affect human health, we have monitored dust as a representative matrix for human exposure. Therefore, the aim of this study was to evaluate the presence and profile of the organic pollutants in indoor dust from 5 public and private environments: houses (H), cars (C), high schools (HS), libraries (L) and museums (M). According to the detected levels, exposures of toddler, teenager and adult population were theoretically assessed, considering also occupational exposure for library and museum workers and teachers. The study area was Barcelona, an urban city with more than 2 million people and characterized by a high car density and industrial activities in the surroundings which can affect the quality of indoor environments. In addition, Barcelona is an old city and this justifies the selection of both legacy and new contaminants.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

The following compounds were purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany and St. Louis, MO, USA): hexachlorobenzene (HCB), hexachlorobutadiene (HCBd), nicotine, dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), 4 octylphenol (OP), tris (2 chloroethyl) phosphate (TCEP), diisobutyl phthalate (DiBP), dibutyl phthalate (DBP),

malathion, chlorfenvinphos, butyl benzyl phthalate (BBzP), triphenyl phosphate (TPhP), bis (2 ethylhexyl) phthalate (DEHP), tritolyl phosphate (TCP), tris (1,3 dichloroisopropyl) phosphate (TDCPP), and 2 ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPhP). Other compounds were supplied for Dr. Ehrenstorfer GmbH: chlorpyrifos, endosulfan ($\alpha + \beta$), α hexachlorocyclohexane (α -HCH), β hexachlorocyclohexane (β -HCH), γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH), δ hexachlorocyclohexane (δ -HCH), 4 nonylphenol (NP), PCB mix (containing PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153 and PCB180), pesticide mix (containing 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT and 4,4'-DDT), bisphenol A (BPA), tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP), and tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP). PAH solution mix, consisting in the sixteen EPA priority PAHs, at 200 ng μL^{-1} was purchased from AccuStandard, Inc. (New Haven, CT, USA). All the standards used in this study presented a purity grade higher than 90%. Acetone (Acet), n-hexane (Hex) and isooctane were acquired from Merck (Darmstadt, Germany). Isotope labeled PAHs mix, containing naphthalene d-8, acenaphthene d-10, phenanthrene d-10, chrysene d-12 and perylene d-12, was used as internal standard (IS) and it was purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany and St. Louis, MO, USA). Solutions of the 59 selected analytes were prepared at 1000, 100, 10 and 1 ng μL^{-1} as well as a 10 ng μL^{-1} solution of IS, all of them in isooctane.

2.2. Sampling

Studied environments included houses (n = 11), cars (n = 14), museums (n = 4 but 6 samples), public libraries (n = 17) and high schools (n = 6). Table 1 indicates the main features of the different sampled places in the area of Barcelona, including information about the sampling method, as well as characteristics of the building or cars, inhabitants or attending personnel and number of visitors per day in case of museums. Museums and libraries with total large areas were divided into separated and isolated sections according to the floor or building sector (Table 1). Sample collection was performed by gently collecting the accumulation of the settled dust in shelves, books, avoiding boards, floor, furniture, ceiling fans and other isolated air circulation spaces, such as ventilation pipes. The amount of dust was the most restricting factor in the method –sieving step dramatically decreases the available total mass of dust- and a quantity of 20–50 g was collected. To allow comparability, the sampled area was proportional among locations and the amount of dust collected considered the place's characteristics and features. Dust samples were collected according to a previous work (Velázquez-Gómez et al., 2018), with modifications depending on the permission obtained or to facilitate sampling when carried out by the cleaning personnel. In houses, cars and in the public places where we had access, the samples were collected by scientific staff with a Bosch BKS4 (14.4 V) vacuum cleaner. In these cases, sampling was carried out for 15–25 min, according to the abundance of dust, till half of the Hoover tank was filled and dust was collected from different surfaces and rooms, including halls and corridors. Immediately after vacuuming, samples were wrapped within aluminium foil to avoid sunlight degradation, wind-triggered dispersion or ambient humidification (Król et al., 2012). Distilled water was employed to clean the vacuum cleaner after each use. In addition, a Hoover blank to evaluate the external contamination during the aspiration procedure was carried out to assure there was not contribution from the plastic pieces of the engine (Velázquez-Gómez et al., 2018). In the rest of the places (Table 1), the sampling was organized and planned by the public or private entities that administer the public services (schools, libraries and museums). In these cases, sampling was performed by the cleaning staff who used a clean cotton mop and after mopping the building, samples were collected in paper envelopes. All samples were preserved at room temperature far from heat and humidity sources to prevent escape of the most volatile compounds. To homogenise samples according to the particle size to allow comparability, dust was sieved using 500 and 125 μm stainless steel sieves. Butadiene acrylonitrile gloves were

employed during the sampling and sample preparation in order to avoid plasticisers contamination.

2.3. Extraction and GC-El-MS/MS analysis

The extraction and analytical protocol was optimized in a previous study (Velázquez-Gómez et al., 2018) which report quality control parameters and method performance for the suite of contaminants analysed herein were (Velázquez-Gómez et al., 2018). Briefly, samples were weighed (100 mg) in a pre-cleaned, dry 40 mL glass centrifuge tubes, spiked with 100 ng of PAHs internal standards and extracted with 30 mL of an 1:1 Hex:Acet mix by vortexing (1 min) and ultrasonication (10 min). This process was repeated 3 times without changing the solvent. Then, samples were centrifuged (3000 rpm, 10 min) and the supernatant was collected and dosed in amber vials. Extracts were evaporated to 4 mL prior to clean-up with Florisil cartridges (Phenomenex, 10 g, 60 mL). After elution with 1:1 hexane-acetone mix, extracts were evaporated once again under a low flow of nitrogen to approximately 0.5 mL and transferred to chromatographic vials to final volume of 1 mL of the same mix solvent. Analysis was performed by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry (GC-El-MS/MS) as described in Supplementary Information. Calibration of the GC-MS/MS system and quantification of the samples were carried out through internal standard method. A calibration curve consisting of ten standard solutions from 0.005 to 0.8 ng μL^{-1} was prepared in isooctane from a 1 ng μL^{-1} standard mix solution containing all target compounds.

To avoid blank contamination previously reported for plasticisers and OPFRs (Brandsma et al., 2013) two procedural blanks with no dust were included in each extraction batch. The blank contribution of compounds such as DEP, DEHP, EHDPhP and TBOEP, as well as BPA, naphthalene and acenaphthylene was high and thus the method detection limits (MDL) were calculated as 3 times the standard deviation of the blank contribution of these compounds. The rest of the compounds' MDLs were determined attending to their signal-to-noise ratio of 3. Quality control parameters and method performance are described in detail in a previous study (Velázquez-Gómez et al., 2018).

2.4. Statistical analysis

R-3.4.4 software and its Rcmdr package (R is an official part of the Free Software Foundation's GNU project, <https://www.r-project.org/>) were used to examine data. First, significant differences were studied among the target compounds and dust categories and areas through one-way ANOVA tests. Only those compounds whose average frequency of appearance was higher than 25% were taken into account for the calculation (2,4'-DDE was exceptionally included as it is part of the "DDT family"). After this, multiple comparisons of means (Tukey contrasts) were performed to evaluate which one reflected those differences and they were represented as 95% confidence intervals plots. Normality was assessed through density estimation, Q-Q plots, Kolmogorov-Smirnov and Shapiro-Wilks tests to assure reliability of the results obtained from the ANOVA tests.

In addition, an exploratory analysis of the data was carried out through principal component analysis (PCA), which was used to display a natural grouping tendency and identify sources or patterns of pollution. The unsupervised nature of the PCA algorithm provides a means to achieve unbiased dimensionality reduction, thus it offers information on the dataset structure and relationships between variables. The matrix generated in this study was formed by 44 variables (the number of contaminants that were quantified in the different dust samples) and 58 samples coming from 5 different kinds of buildings. These 44 variables were investigated in each sample to elucidate whether the observed chemical pattern was related to the sample origin. Data were analysed by using The Unscrambler® v9.7 software (CAMO Software AS, Oslo, Norway).

Table 1
Main features of the sampled places.

Sample ^a	Area (m ²)	Floor	Building/car date	Number of people ^b	Quarter/town in Barcelona	Sampling method
H1	–	2nd	–	4	La Sagrera	Hoover
H2	–	0	–	5	Pedralbes	Hoover
H3	137	3rd	1981	3	Vilanova i la Geltrú	Hoover
H4	324	1st	1973	3	Bonanova	Hoover
H5	87	8th	1975	3	La Sagrera	Hoover
H6	54	2nd	1952	3	Torrassa	Hoover
H7	271	0, 1st	1994	4	Barberà del Vallés	Hoover
H8	68	2nd	1930	3	Sants	Hoover
H9	107	4th	1980	5	Sarrià	Hoover
H10	80	2nd	1970	2	Badalona	Hoover
H11	76	7th	1970	4	Florida	Hoover
L1	535	0, 1st	2000	365	Eixample	Broom
L2	–	Undergr.	1997	8 ^c	El Raval	Hoover
L3	2010	0, 1st	1997	800	Nou Barris	Broom
L4	1960	0, 1st	1995	532	Sant Martí	Broom
L5	–	Undergr.	2007	8 ^c	El Gornal	Hoover
L6	1194	0, 1st	2008	321	Nou Barris	Broom
L7	1225	0,1st,2nd,3rd	2011	215	Gràcia	Broom
L8	2641	0,1st,2nd,3rd	2007	1251	Eixample	Broom
L9	1663	0,1st,2nd,3rd	2004	511	Ciutat Vella	Broom
L10	753	0, 1st	2015	227	Horta-Guinardó	Broom
L11	2091	0	2006	526	Sants-Montjuïc	Broom
L12	3446	0, 1st	2002	1228	Sant Andreu	Broom
L13	–	2nd	–	–	–	–
L14	1042	0	1970	–	El Raval	Hoover
L15	–	–	–	–	–	–
L16	468	0, 1st	2002	115	Sarrià-Sant Gervasi	Broom
L17	5636	-1, 0,	2005	2228	Gràcia	Broom
L18	–	1st	–	–	–	–
L19	–	2nd	–	–	–	–
L20	3097	0,1st,2nd	2011	1136	Eixample	Broom
L21	12,625	0	1995	3221 ^d	Sant Cugat	Hoover
HS1	10,515	0,1st,2nd,3rd	1955	1087	Horta-Guinardó	Broom
HS2	1494	0, 1st	1970	280	La Guineueta	Broom
HS3	2901	0,1st,2nd,3rd	1982	574	La Vall d'Hebron	Broom
HS4	2393	0	1992	446	Barrio Gótico	Broom
HS5	4233	0,1st,2nd	1918	399	Vallcarca	Broom
HS6	7920	0,1st,2nd	1981	841	Sarrià	Hoover
M1	4000	2nd	1994	203824 ^e	El Raval	Hoover
M2	10,000	0	1941	295282 ^f	El Raval	Hoover
M4	–	–	–	–	–	–
M3	9000	0	1930	259330 ^g	El Clot	Hoover
M5	–	–	–	–	–	–
M6	–	0	1907	90	El Raval	Hoover
C1	–	–	2014	1	–	Hoover
C2	–	–	1998	2	–	Hoover
C3	–	–	2005	1	–	Hoover
C4	–	–	2014	5	–	Hoover
C5	–	–	2008	1	–	Hoover
C6	–	–	2005	2	–	Hoover
C7	–	–	2009	3	–	Hoover
C8	–	–	2011	3	–	Hoover
C9	–	–	1999	2	–	Hoover
C10	–	–	2009	1	–	Hoover
C11	–	–	2009	3	–	Hoover
C12	–	–	2006	4	–	Hoover
C13	–	–	2008	4	–	Hoover
C14	–	–	2008	2	–	Hoover

^a H: House; L: Library; HS: High School; M: Museum.

^b Inhabitants, visitors/day, current workers, current students or number of regular users.

^c Storehouse: 8 people working as staff and sporadic visits.

^d Visitors corresponding to year 2016.

^e Visitors corresponding to year 2014.

^f Visitors corresponding to year 2011.

^g Visitors corresponding to year 2016.

2.5. Exposure study

The exposure estimation was performed based on previous studies (Cristale et al., 2018; Gevao et al., 2006), where median and 95th percentile experimental concentrations of each target pollutant in each sample were used to calculate on a theoretical basis daily intake via

indoor dust. Two different situations were considered: mean and high exposure. As described by Ali et al. (2013), the following equation was employed to calculate indicated values:

$$TDI_A = \frac{[(C_H F_H) + (C_{HS} F_{HS}) + (C_L F_L) + (C_C F_C)] DI_A}{BW_A}$$

where TDI_A is the total daily intake of each target pollutant for teenagers and adults ($\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$). C_H , C_{HS} , C_L and C_C are the concentrations (ng g^{-1}) of the aforementioned pollutants in dust from homes, high schools, libraries and cars, respectively. F_H , F_{HS} , F_L and F_C are the fraction of hours per day that people spend at those places. DI_A is the dust ingestion rate (g day^{-1}) and BW_A is the average body weight (70 kg) for an adult or teenager.

Similarly, the total daily intake for toddlers (TDI_T) was calculated as:

$$TDI_{\text{toddlers}} = \frac{[(C_H F_H) + (C_{HS} F_{HS}) + (C_C F_C)] DI_T}{BW_T}$$

where C and F are defined as above, DI_T is the daily dust ingestion rate for toddlers (g day^{-1}) and BW_T is the average body weight for toddlers (12 kg).

The values used to assess ingestion via indoor dust were taken from two related works (Ali et al., 2012; Jones-Otazo et al., 2005) attending to the mean and high exposure situations and the teenager, adult or toddler nature of the subject, as well as supposing 100% absorption of pollutants from the dust. All this information is summarised in Tables 2 and 3.

Time distribution for each age group (toddlers, teenagers and adults –museum, library or high school workers– include time spared at home (all subjects), in the car (all subjects, with the estimation that car is used to go to school or work), at high school (being toddler –some schools had this service–, teenager or worker), museum (as a worker) and library (as a worker or student in exams period).

3. Results and discussion

3.1. Exploratory data analysis: descriptive statistics and PCA results

A total of 57 compounds were detected in the different environments. Main compounds detected were phthalates (DiBP, DBP, BBzP and DEHP) > BPA > OPFRs (TCEP, TDCPP, TPhP, TBOEP, EHDPHP and TEHP) > PAHs (phenanthrene, fluoranthene, benzo(k)fluoranthene and benzo(g,h,i)perylene). Fifteen compounds were detected in 100% of the dust samples while only two compounds (α -endosulfan and HCBd) were not found in any of the samples. Most environments presented a generalized type of contamination whereas the pesticides malathion and chlorphenvinfos were present only in libraries, δ -HCH in museums and PCB 180 in museums and cars. In terms of number of contaminants detected, dust samples coming from museums were the most contaminated ones with a total of 51 compounds, followed by houses, libraries, cars and high schools (with 50, 49, 45 and 43 pollutants, respectively). In terms of \sum contaminants, high schools and libraries were the most contaminated, followed by museums and houses and cars were the least contaminated. This can be observed in Fig. 1, where a general view of the total load of pollutants (ng g^{-1}) in each sample is shown.

Table 4 shows descriptive statistics (the median, the minimum and maximum values and detection frequency) for each compound in each category of dust.

Table 3

Dust ingestion rate (DI , g day^{-1}) established for toddlers, teenagers and adults.

	DI (g day^{-1})	
	Toddlers	Adults/teenagers
Median exposure	0.05	0.02
High exposure	0.2	0.05

One-way ANOVA tests were performed for each compound to find differences in concentration means among the different places with a 95% confidence interval. All p-values calculated (Table SI.1) showed statistical significance except for 2,4'-DDE which was detected in a small number of samples ($n = 7$). Tukey contrasts were evaluated for each combination of groups (H, C, HS, L and M) (Table SI.1) by marking the significance of each pairwise comparison. A graph of the 95% confidence interval for each linear contrast between sample means is also shown in this table to allow a quickly identification: if the difference between means differs from 0 (in other words, the interval does not contain 0), then it can be concluded that means are not equal with a 95% of confidence. Nicotine levels significantly differed among the three environments where it was detected (H, C, L) in decreasing order of concentrations probably due to a more habitual consumption of tobacco in houses and cars although libraries also presented residues of nicotine as a result of carryover from the outside. This is marked as a triple effect in Table SI.1. BPA showed differences according to the dust category except for L-HS, M-HS and M-L which have similar concentrations. Main differences for PAHs can be attributed to cars and museums (C, M) as their contrasts are more significant than the others. PCBs and phthalates showed significance for more than the half of the contrasts and OPFRs presented strong differences for TEHP and TPhP. Regarding pesticides, 2,4'-DDT + 4,4'-DDD and 4,4'-DDT had the higher number of significant contrasts. Additionally, normality of the distributions was assessed through graphical (density estimation and Q-Q plots) and numerical (Lilliefors –Kolmogorov-Smirnov- and Saphiro-Wilks tests) methods (Tables SI.2.1 and 2.2). While density and Q-Q plots showed normal distribution shapes, Lilliefors and Saphiro-Wilks tests did not corroborate this assumption for all compounds, being some PCBs, OPFRs and OCPs far from this expected behaviour. Nevertheless, most of compounds such as BPA, nicotine, PAHs and phthalates exhibited a normal distribution and thus ANOVA results were considered reliable. Therefore, the influence of the sampled place in pollutants levels and profiles is confirmed.

PCA analysis was performed to evaluate contaminant profiles of dust samples depending on the origin. PCA reduces the number of variables and eliminates those parameters that are not providing relevant information for variable discrimination. The principal components (PCs) are obtained combining linearly the original variables and each of these components is able to explain the highest variability in the data. The first 3 PCs explained a 58% of total variance in raw data, and five PCs were necessary to reach an acceptable level of variance (70%). Fig. 2 shows the score and loading plots of PC2 vs. PC1, since they were those which provided the best separation among dust categories.

Table 2

Hours per day and their corresponding fraction for each assessed exposure group. For adults, assignment of F_M , F_L or F_{HS} was selective.

	Teenagers		Toddlers		Adults		Comments
	Fraction	Hours day ⁻¹	Fraction	Hours day ⁻¹	Fraction	Hours day ⁻¹	
F_H	0.5	12	0.63	15	0.63	15	Toddlers, teenagers and adults at home
F_M	–	–	0.33	–	0.33	8	Museum workers
F_L	0.17	4	0.33	–	0.33	8	Teenagers. Library workers
F_{HS}	0.29	7	0.33	8	0.33	8	Teenagers on exams period. Toddlers and high school workers.
F_C	0.04	1	0.04	1	0.04	1	–

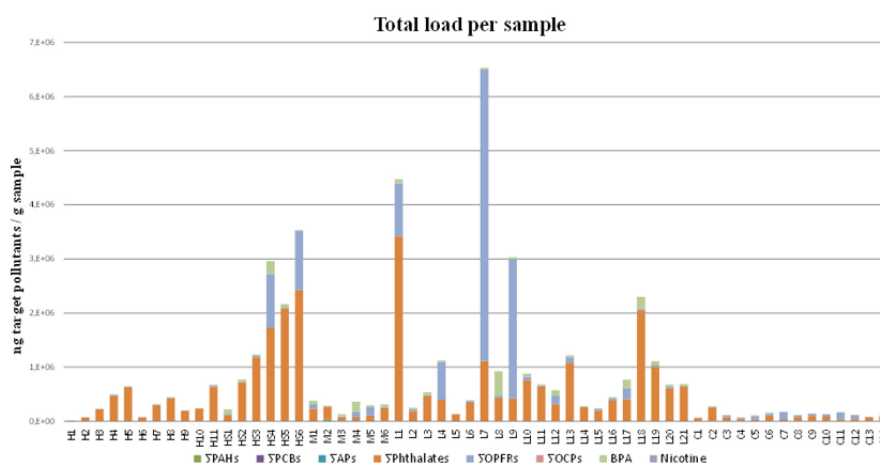


Fig. 1. Total pollutants load (ng g^{-1}) of each chemical family in indoor dust according to the sample type.

The most influential contaminants in PC1 were nicotine and 4,4'-DDT. As far as the second PC is concerned, the most relevant families of contaminants were PAHs as positive loadings and plasticisers (some phthalates and NP) as negative loadings of the PC2.

PCA clearly differentiates between public and private environments. Samples with negative scores in the PC1 (dust from cars and houses) had a high input of nicotine. In this sense, it can be seen a clear grouping between dust samples coming from public spaces (museums, libraries and high schools) –where smoking is not allowed– and those coming from private places (houses and cars), which were the most contaminated for this substance. This could be explained by the fact that tobacco-control law in Spain came into force in 2006 and this necessarily affected the quality of indoor public places under this regulation (unlike houses and cars which are not included in that legislation since they are part of the private sphere). As can be observed in Fig. 2, there is a bigger dispersion in house samples, compared to cars, although all of them are laying in the same quadrant of the plot, except H8 sample. This dust came from the oldest sampled building (1930), fact that could explain the differences in terms of contaminants profile. For cars, sample C3 has a higher contribution of PAHs, nicotine and TDCPP compared to the rest of the samples and corresponds to a heavy smoker.

On the other hand, samples with positive scores in the PC1 (museums and libraries) had a high contribution of DDTs, especially 4,4-DDT. For instance, M2, M4 and M6 are clearly loaded of pollutants according to their OCs concentrations. Finally, phthalates were the main contributors in dust from high schools.

Differences among compounds within categories can be mainly attributed to the fact that the occurrence of contaminants in indoor environments depends basically on the construction materials, age of the building several and type of activity although factors such as temperature, usage, leachability, interior surface/material composition, and volume of indoor air, among others (Subedi et al., 2017) may affect the quality of the indoor environment.

3.2. Levels and profiles of dust contaminants

3.2.1. OPFRs

OPFRs appeared at an almost 100% frequency in all samples at median concentrations within the range from 52 ng g^{-1} (TCP) to $26,377 \text{ ng g}^{-1}$ (TBOEP). Among the different environments analysed in this work, libraries were the most contaminated places in terms of OPFRs, followed by high schools, museums, cars and houses. This

tendency has been previously described where higher levels of OPFRs in indoor dust from public buildings than in domestic spaces are reported (Cequier et al., 2014; Langer et al., 2016; Marklund et al., 2003).

Fig. 3 shows the percentage contribution of each individual OPFR to the total concentration of this group and it can be observed that, in the vast majority of dust samples, there is a clear predominance of TBOEP, which represents the 61%, 62%, 96% and 98% of the total OPFRs concentration in houses, museums, high schools and libraries, respectively. TDCPP in dust from cars was found to be at higher concentrations than TBOEP and its presence is in accordance to the 7517 ng g^{-1} reported by Christia et al. in car dust from Thessaloniki, Greece (Christia et al., 2018). FRs have been extensively studied in dust samples (Bradman et al., 2014; Brommer and Harrad, 2015; Cequier et al., 2014; Langer et al., 2016; Marklund et al., 2003; Mizouchi et al., 2015; Zheng et al., 2017) and the reported results –in terms of the most frequent OPFRs– were in agreement with our data. TBOEP was usually the main OPFR detected despite the levels vary depending on the country and year of the study. Mizouchi et al. (2015) determined OPFRs in indoor dust in Japan in 2009 and 2010, and the \sum OPFRs was $300,000 \text{ ng g}^{-1}$ in elementary schools and $97,000 \text{ ng g}^{-1}$ in household dust, values more than 10 fold higher than our results. In the specific case of TBOEP, similar to our study, it showed the highest level with a median of $270,000 \text{ ng g}^{-1}$ (schools) and $82,000 \text{ ng g}^{-1}$ (houses), opposite to our medians of 2635 ng g^{-1} for houses and 9317 ng g^{-1} for high schools. In 2014, Cequier et al. (2014) also detected TBOEP at the highest amount with median concentrations in classrooms of $87,200 \text{ ng g}^{-1}$ and $13,400 \text{ ng g}^{-1}$ in living rooms from Norway. Other OPFRs such as EHDPhP or TPhP were detected in relevant amounts and levels are in agreement compared with the bibliography (Cequier et al., 2014; Langer et al., 2016; Mizouchi et al., 2015).

3.2.2. PAHs

\sum PAHs had similar concentration in all the environments studied, except for museums, which presented the highest levels ranging from 690 to $33,627 \text{ ng g}^{-1}$. Dust samples from libraries contained between 198 and 4750 ng g^{-1} , whereas in high schools and homes \sum PAHs ranged from 423 to 1131 ng g^{-1} and 329 to 1486 ng g^{-1} , respectively (Fig. 4). Qi et al. (2014), established that high molecular weight PAHs (those containing 4–6 rings) were present in higher levels in public buildings than in private residences. Our study is in accordance to these results and 4 to 7 rings PAHs were the predominant compounds in samples from museums, cars and libraries, representing the 64%,

Table 4
Descriptive statistics by compounds and dust category.

Compounds	Houses (n = 11)		High schools (n = 6)		Museums (n = 6)		Libraries (n = 21)		Cars (n = 14)	
	Freq. (%)	Median (Min-Max)	Freq. (%)	Median (Min-Max)	Freq. (%)	Median (Min-Max)	Freq. (%)	Median (Min-Max)	Freq. (%)	Median (Min-Max)
Naphthalene	100	282 (47–496)	50	365 (128–562)	33	2733 (65–5401)	57	232 (13–643)	100	369 (196–1043)
Acenaphthene	91	9 (4–14)	33	169 (162–176)	33	521 (119–923)	33	33 (5–43)	100	13 (4–29)
Acenaphthylene	64	166 (70–392)	16	22 (22–22)	67	34 (18–345)	5	179 (179–179)	14	36 (28–44)
Fluorene	73	22 (14–71)	50	19 (14–30)	67	32 (20–529)	67	17 (11–26)	93	29 (14–38)
Phenanthrene	100	104 (38–193)	100	63 (42–358)	100	189 (129–6283)	100	69 (16–449)	100	149 (61–431)
Anthracene	100	104 (38–191)	16	16 (16–16)	17	731 (731–731)	57	29 (24–65)	86	12 (7–105)
Fluoranthene	100	60 (19–189)	100	85 (9–206)	100	295 (139–4857)	100	92 (44–895)	100	138 (72–2114)
Pyrene	100	76 (12–294)	66	67 (41–94)	100	227 (12–3643)	100	79 (28–685)	100	200 (113–1686)
1,2-benzanthracene	100	38 (9–71)	66	16 (9–100)	100	99 (64–2586)	81	21 (9–564)	100	37 (16–315)
Chrysene	100	39 (9–70)	83	32 (27–177)	100	183 (64–2604)	95	37 (7–746)	100	110 (47–2030)
Benzo(b)fluoranthene	100	14 (5–36)	50	18 (10–38)	100	138 (25–1576)	71	14 (8–437)	100	78 (43–1530)
Benzo(k)fluoranthene	100	14 (5–35)	100	23 (20–32)	100	61 (30–473)	100	26 (18–125)	100	20 (11–395)
Benzo(a)pyrene	100	26 (6–52)	100	9 (5–21)	100	84 (22–1995)	95	14 (7–232)	100	44 (22–218)
Indeno(1,2,3 cd)pyrene	100	23 (5–66)	100	8 (4–19)	100	94 (28–731)	95	16 (6–151)	100	44 (25–303)
Dibenz(a,h)anthracene	0	–	100	29 (27–35)	100	50 (34–299)	100	32 (26–88)	86	19 (12–141)
Benzo(g,h,i)perylene	100	28 (5–76)	100	26 (11–32)	100	159 (36–650)	100	54 (26–212)	100	130 (55–415)
ΣPAHs		10,525		4203		42,914		20,191		32,512
DMP	100	93 (37–456)	100	121 (64–246)	100	191 (98–1322)	95	78 (28–334)	100	156 (27–424)
DEP	91	1991 (874–102,422)	100	5268 (933–16,789)	100	631 (194–2775)	100	7031 (106–30,239)	100	2242 (690–8742)
DiBP	100	7955 (777–28,936)	100	13,726 (2904–37,293)	100	7241 (2388–21,388)	100	14,013 (5002–39,709)	100	4944 (2123–21,568)
DBP	100	6726 (383–24,234)	100	14,716 (4524–23,874)	100	6298 (1832–25,037)	100	12,869 (4076–55,027)	100	4443 (960–16,752)
BBzP	100	967 (114–3937)	100	2761 (846–11,332)	100	1851 (441–17,662)	100	3136 (1089–9199)	100	1221 (410–7613)
DEHP	100	216,951 (2364–607,718)	100	1,392,733 (104333–2,400,765)	100	139,096 (47717–223,347)	100	391,764 (47834–3,331,015)	100	38,280 (25727–239,753)
ΣPhthalates		3,242,133		8,255,128		947,015		15,225,097		1,062,133
OP	73	68 (23–419)	83	94 (60–141)	33	59 (45–73)	24	25 (24–53)	29	28 (24–32)
NP	18	18 (9–27)	16	31 (31–31)	0	–	0	–	14	34 (31–37)
ΣAPs		1069		511		118		169		181
BPA	100	1582 (350–3545)	100	48,647 (14344–244,755)	100	43,235 (8016–188,265)	100	32,571 (2911–445,240)	100	6001 (1712–12,750)
PCB28	55	2 (1–13)	16	14 (14–14)	50	13 (9–23)	90	15 (1–68)	21	1 (1–3)
PCB52	73	1 (1–2)	100	6 (2–18)	100	13 (2–21)	86	14 (11–18)	21	1 (1–1)
PCB101	45	2 (1–6)	100	11 (3–25)	100	5 (3–185)	90	3 (1–15)	43	1 (1–2)
PCB118	27	2 (2–5)	100	41 (35–63)	100	37 (35–134)	81	36 (2–51)	7	2 (2–2)
PCB153	27	8 (3–11)	16	7 (7–7)	33	453 (33–872)	0	–	29	4 (3–6)
PCB138	27	3 (2–9)	16	2 (2–2)	33	395 (21–769)	0	–	0	–
PCB180	0	–	0	–	33	533 (43–1022)	0	–	7	14 (14–14)
ΣPCBs		90		428		3418		1196		48
TCEP	100	96 (23–244)	100	412 (53–2935)	100	265 (88–3718)	100	116 (37–972)	100	312 (39–26,084)
TDCPP	100	221 (85–6727)	100	1217 (401–2151)	100	1822 (779–82,698)	100	984 (205–5763)	100	13,704 (717–121,361)
TPhP	100	369 (87–2071)	100	3011 (1287–11,562)	100	1452 (1013–14,816)	100	2830 (416–6496)	100	988 (296–8962)
TBOEP	100	2635 (231–20,150)	100	9317 (770–1,079,051)	100	8579 (2566–143,603)	100	26,377 (634–5,362,856)	100	6554 (561–25,741)
EHDPhP	100	289 (79–3667)	100	1954 (207–10,141)	100	749 (558–3068)	100	1919 (359–22,772)	100	526 (206–6048)
TEHP	100	115 (38–953)	100	851 (155–1607)	100	1309 (391–4706)	100	1126 (78–10,536)	100	270 (114–752)
o,o,p-TCP	100	52 (19–138)	66	263 (10–7143)	83	260 (165–554)	95	287 (33–923)	100	132 (49–43,814)
m,p-TCP	100	53 (19–141)	83	148 (30–3808)	83	165 (95–224)	95	144 (25–506)	100	160 (63–50,039)
p,p,p-TCP	100	52 (19–138)	83	227 (95–5116)	83	241 (137–304)	95	219 (38–771)	93	93 (36–22,508)
ΣOPFRs		86,271		2,154,209		374,080		10,494,232		646,405
α-HCH	9	2 (2–2)	0	–	17	219 (219–219)	0	–	0	–
HCB	9	4 (4–4)	0	–	0	–	0	–	0	–
β-HCH	9	38 (38–38)	0	–	33	44 (26–62)	43	18 (18–57)	0	–
Lindane	18	23 (9–37)	0	–	33	476 (60–893)	5	305 (305–305)	0	–
δ-HCH	0	–	0	–	33	13 (11–15)	0	–	0	–
Malathion	0	–	0	–	0	–	14	73 (68–99)	0	–
Chlorpyrifos	36	72 (32–133)	0	–	33	227 (200–253)	14	25 (22–395)	43	33 (21–319)
Chlorphenvinfos	0	–	0	–	0	–	5	4 (4–4)	0	–
2,4-DDE	27	7 (3–12)	0	–	50	3 (3–9)	10	62 (2–122)	0	–
4,4'-DDE	55	7 (2–68)	0	–	50	83 (45–219)	5	1115 (1115–1115)	43	2 (1–5)
2,4'-DDD	27	4 (2–5)	83	4 (3–5)	100	19 (4–48)	95	3 (3–158)	0	–
β-endosulfan	0	–	0	–	50	57 (50–165)	5	95 (95–95)	0	–
2,4'-DDT + 4,4'-DDD	27	14 (6–34)	100	18 (6–27)	100	124 (19–289)	100	18 (16–696)	7	4 (4–4)
4,4'-DDT	45	63 (9–193)	100	83 (71–107)	100	772 (79–1945)	100	77 (68–2285)	21	12 (11–34)

Table 4 (continued)

Compounds	Houses (n = 11)		High schools (n = 6)		Museums (n = 6)		Libraries (n = 21)		Cars (n = 14)	
	Freq. (%)	Median (Min.-Max)	Freq. (%)	Median (Min.-Max.)	Freq. (%)	Median (Min.-Max.)	Freq. (%)	Median (Min.-Max.)	Freq. (%)	Median (Min.-Max.)
ΣOCs		967		643		8639		7933		736
Nicotine	36	1448 (846–22,560)	0	–	0	–	29	81 (37–111)	100	607 95–4958)

69% and 69% of the ΣPAHs concentration in each sample group. However, in houses and high schools they accounted for 39% and 48%, respectively.

Naphthalene was a prevalent PAH in almost the 5 studied indoor environments and other compounds detected at high concentrations were fluoranthene, phenanthrene and pyrene. This is in agreement with the

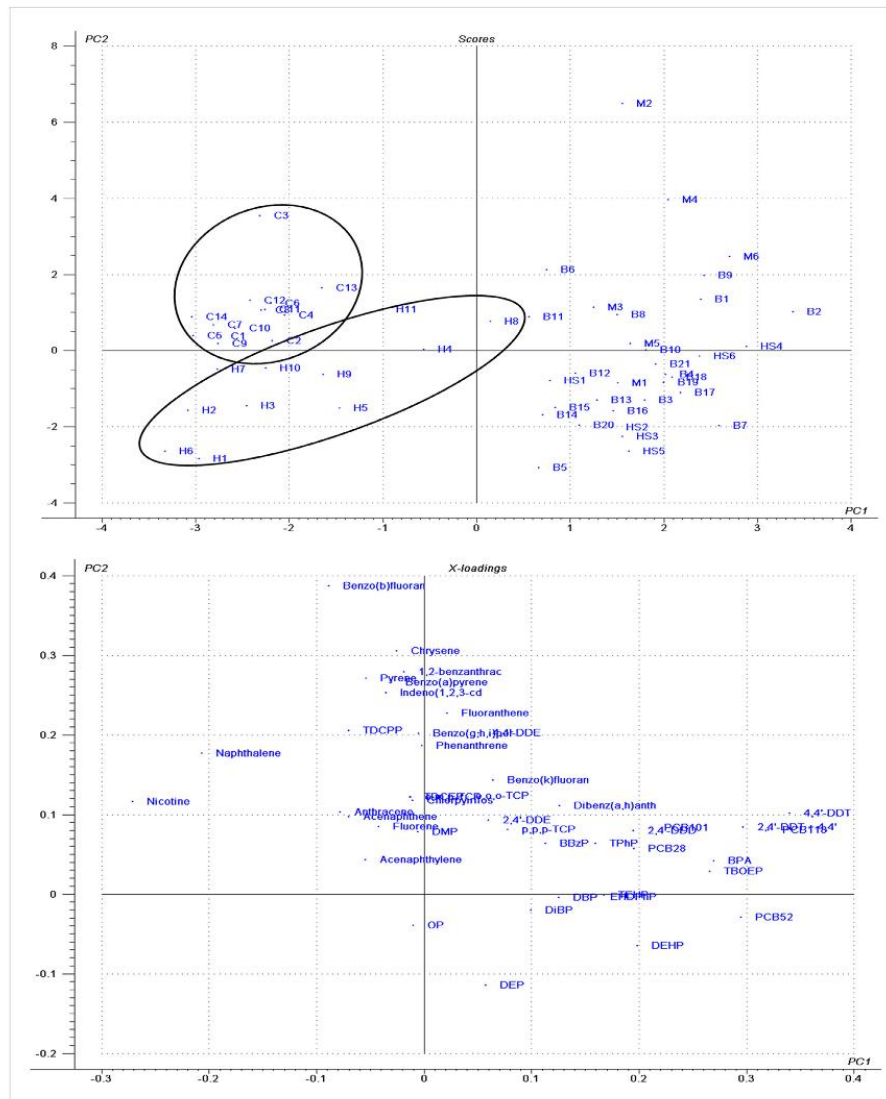


Fig. 2. Score and loading plots of PCA modelling of GC-MS data.

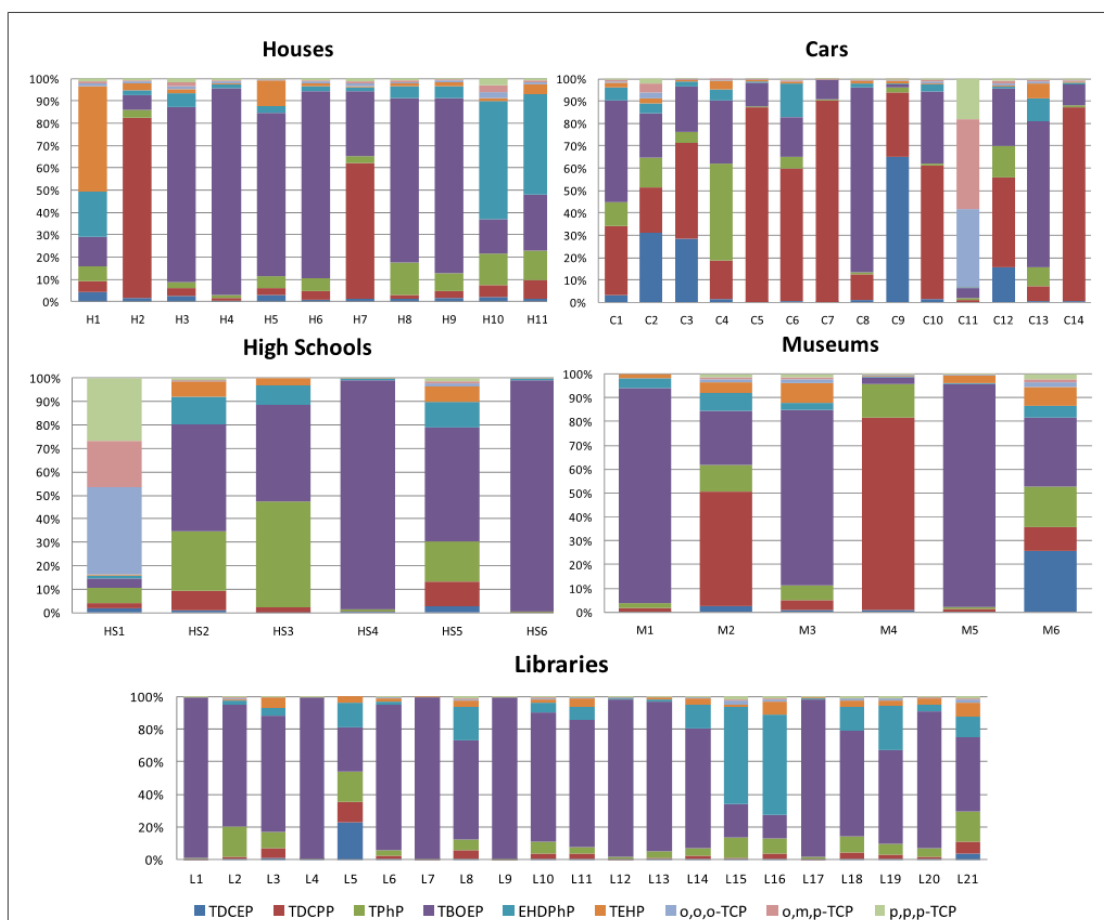


Fig. 3. OPFRs profile in the different dust samples.

results reported by Mercier et al. (2014), but they found up to 4 fold higher amounts of these PAHs in indoor dust collected in French dwellings (Brittany) between September 2009 and October 2012. Compounds seldom detected were acenaphthylene, detected only in L21 at a concentration of 179 ng g^{-1} and in two car dust samples (C3 and C13) at an average concentration of 35 ng g^{-1} . Dibenz(a,h)anthracene was never detected in household dust samples.

According to several authors (Hoh et al., 2012; Maragkidou et al., 2017; Wang et al., 2017), \sum PAHs concentration tend to be higher in smoker environments than in those where tobacco smoking is not allowed. In our study, museums, cars and libraries where the environments with the highest PAH contribution and is either due to the high people turnover in libraries and museums and in the case of cars because its confined nature produces the accumulation of PAHs. Overall, the levels detected in this study are in accordance or lower than the bibliography. Twelve PAHs were detected in houses located in Strasbourg (France) within the range from 0.4 ng g^{-1} (benzo(e)pyrene) to 47.8 ng g^{-1} (fluoranthene) (Sonnette et al., 2017). \sum 16 PAHs were detected at levels up to $25,300 \text{ ng g}^{-1}$ in house and office dust from China with prevalence of phenanthrene (1300 ng g^{-1}) in dust from houses and benzo(g,h,i)perylene (5500 ng g^{-1}) in offices (Xiang et al., 2016). Median values of \sum PAHs of $10,300 \text{ ng g}^{-1}$ were detected in dust

samples from houses and offices in China, being benzo(b)fluoranthene (6230 ng g^{-1}) the dominant compound (Qi et al., 2014). Other studies report median \sum PAH concentrations of 9530 ng g^{-1} in dust from Ottawa (Canada) (Maertens et al., 2008), 5110 ng g^{-1} in Palermo (Italy) (Mannino and Orecchio, 2008), 990 ng g^{-1} in 132 homes of Southern California (Hoh et al., 2012) and 300 ng g^{-1} in Berlin (Germany) (Fromme et al., 2004).

3.2.3. Phthalates, APs and BPA

In this work, 6 phthalates were determined, and the average total amount detected in the analysed samples ranged from $157,836 \text{ ng g}^{-1}$ in museums to $1,375,855 \text{ ng g}^{-1}$ in high schools. However, the most contaminated sample was L1 (a library) with a total concentration of phthalates of $3,416,360 \text{ ng g}^{-1}$, where a 97.5% of this content corresponded to DEHP. Among phthalates, a decreasing pattern of $\text{DEHP} \gg \text{DiBP} > \text{DBP} > \text{BBzP}$ was observed and were prevalent in samples from high schools (Fig. 5). Nevertheless, the pattern for DMP and DEP was different, since DMP was found in higher amounts in museums and DEP in dust from houses. DEHP, DiBP, DBP, and BBzP were present in all environments while DEP was not detected in some house samples and DMP was not detected in some libraries.

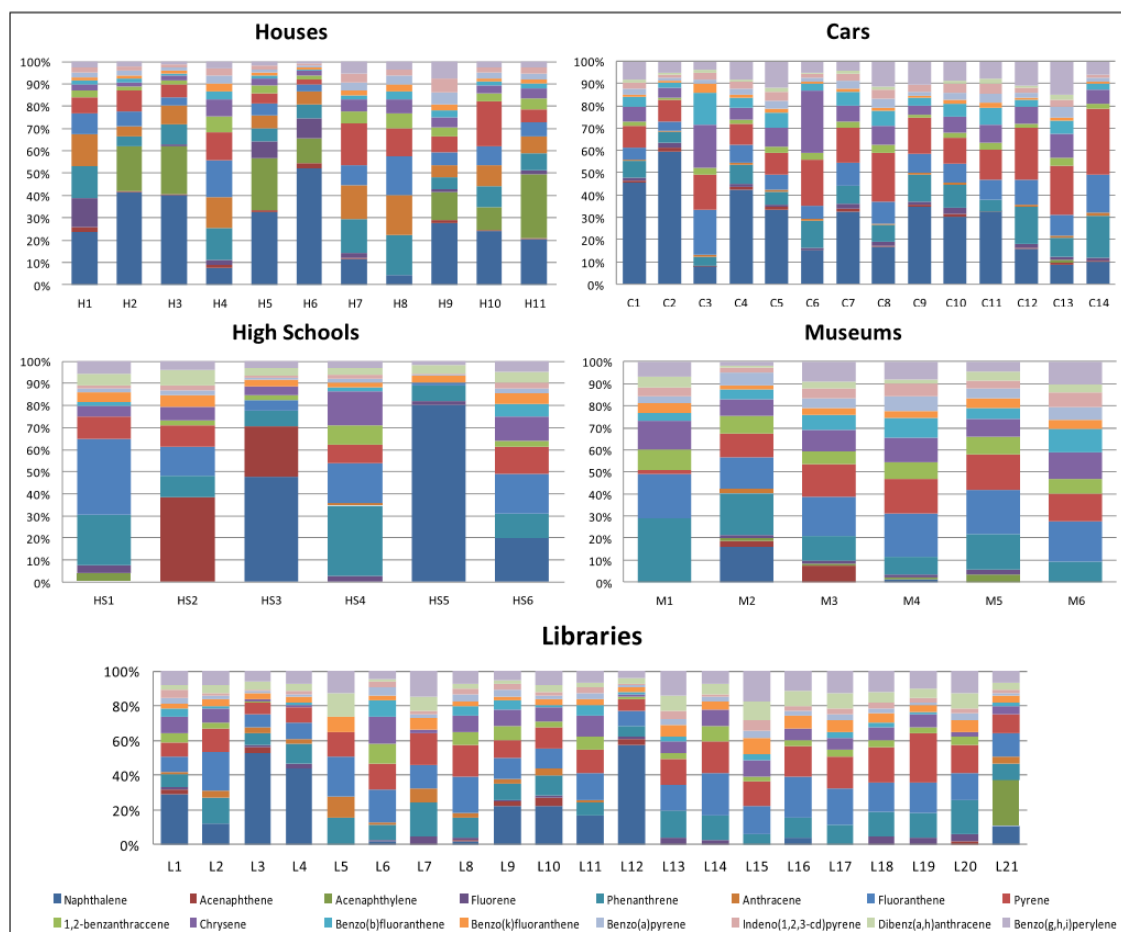


Fig. 4. PAHs profiles.

Similar to our study, DEHP is reported as the most frequently detected and the dominant phthalate contaminant in indoor dust both in USA (Subedi et al., 2017) and Germany (Fromme et al., 2013; Subedi et al., 2017). In 2010, several phthalates were monitored in 651 dust samples from bedrooms and day-care centers of children living in the island of Fyn (Denmark). In that study, DEHP was the most ubiquitous compound and detected at the highest concentration (median value of 210,000 ng g⁻¹ in homes and 500,000 ng g⁻¹ in daycare centers), while DEP, DBP, DiBP and BBzP were detected in more than 75% of the bedrooms and more than 90% of the daycare centers (Langer et al., 2010). The work of Langer et al. also highlighted the fact that, in general, DBP, BBzP and DEHP levels were 2–4 times higher in daycare centers than in children's bedrooms (while the concentrations of DiBP were similar in both locations and DEP was found at higher levels in homes). In the same way, 260 preschool children and their adult caregivers from USA are reported to be exposed to organic pollutants due to everyday habits (Morgan et al., 2004; Wilson et al., 2003).

BPA was detected in all the samples under study, following previously reported results (Loganathan and Kannan, 2011). The median concentration detected was higher in dust from public spaces (48,647 ng g⁻¹ in high schools, 43,235 ng g⁻¹ in museums and 32,572 ng g⁻¹ in libraries) than in samples from houses

(1582 ng g⁻¹) and cars (6001 ng g⁻¹), which is in agreement with literature (Geens et al., 2009; Liao et al., 2012). To evaluate the exposure of Chinese children to BPA, thirty indoor dust samples coming from three different kindergarten floors of Guangzhou (China) revealed levels ranging from 980 to 9730 ng g⁻¹ (Lv et al., 2016). Geens et al. (2009) reported the presence of BPA in house dust (Flanders, Belgium).

Finally, alkylphenols in high schools and houses were found at similar levels to those reported by Rudel et al. in household dust from Cape Cod (USA) (Rudel et al., 2003). Higher concentrations than the ones indicated in this work were reported in dust samples from randomly selected urban Canadian single family dwellings under the Canadian House Dust Study (CHDS) (Kubwabo et al., 2016).

3.2.4. PCBs

PCBs ranged from less than 1 ng g⁻¹ (PCB 52 in house dusts) to 3016 ng g⁻¹ (PCB 180 in dust from museums). Dust samples from houses and cars presented the lowest medians of \sum PCBs, with 90 and 48 ng g⁻¹, respectively, whereas levels were of 428 ng g⁻¹ in high schools, 1196 ng g⁻¹ in libraries, and 3418 ng g⁻¹ in museums. This trend were also observed by Harrad et al., who reported that dust from more concurred offices from Nigeria had the highest levels of PCBs in comparison with samples coming from houses or cars (Harrad

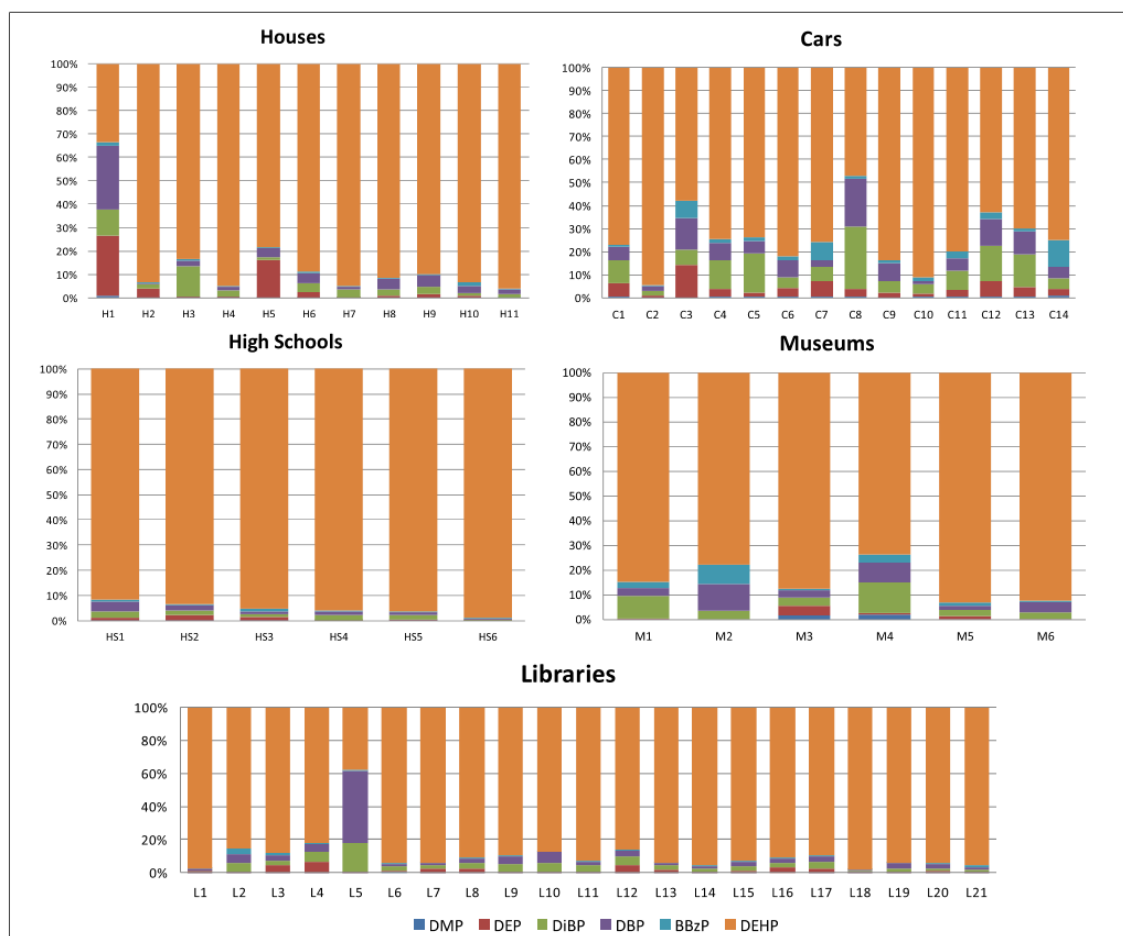


Fig. 5. Phthalates profiles.

et al., 2016). PCB profiles are shown in Fig. 6 and differences were observed among dust categories. Dust samples from museums, high schools and libraries had a similar pattern. In the majority of these samples, PCB 118 was the predominant compound with the highest contribution to the total content (from 50 to 85%) and a median level of around 37 ng g^{-1} , followed by PCBs 28 (14 ng g^{-1}), 52 (13 ng g^{-1}) and 101 (5 ng g^{-1}). On the contrary, house dust was characterized by PCBs 28, 101 and 52, present in more than 50% of the samples. Four house dust samples (H4, H6, H8 and H11, the oldest places) contained PCB 153 (8 ng g^{-1}) and PCB 138 (3 ng g^{-1}). Thus, as previously described by Whitehead et al. (2014), PCBs presenting 3–5 chlorines (PCBs 28, 52, 101, 118) were detected at important percentages of the analysed samples, ranging from 74% for PCB 28 to 98% for PCB 118, whereas the presence of highly chlorinated PCBs (PCBs 138, 153 and 180) considerably decreased and they were found in less than 9% of the dust samples.

Museums had the highest levels of PCBs. It should be emphasised the high level of $\sum \text{PCBs}$ in M2, collected from the surface of a one-century old replica of a galley which contained high concentrations of the most heavy PCBs (138, 153, 180 at maximums of 769, 872 and 1022 ng g^{-1}), compounds that were not found in other rooms of the same museum (M4). In particular, PCB 180 was only detected in this museum (M2)

and M4) and it was not present in the rest of dust categories. This museum served as a military headquarter during the Spanish civil war until it was habilitated as museum in 1941.

As comparison, Whitehead et al. analysed 15 PCBs in 289 dust samples from houses of California and the most abundant compounds were PCBs 118, 153, 138 and 180, with median levels from 1.2 to 5.8 ng g^{-1} (Whitehead et al., 2014). However, DellaValle et al. (2013) determined the level of these compounds in 1187 carpet dust samples coming from houses from different American cities- and PCBs 138, 153 and 180 were found in somewhat higher amounts, between 34.7 and 56.3 ng g^{-1} . In 2013, Kang et al. (2013) sampled dust from different workplaces (commercial office, hospital, secondary school, shopping mall, electronic factory and manufacturing plant) from Hong Kong and reported a $\sum \text{PCBs}$ concentration from 46.8 to 249 ng g^{-1} . $\sum \text{PCBs}$ was 81 ng g^{-1} in indoor dust of Hong Kong, but 2 folds higher (130 ng g^{-1}) in Guangzhou (Wang et al., 2013).

3.2.5. OC pesticides

Concerning pesticides, it is important to distinguish between legacy and organophosphorous pesticides. DDTs group containing 2,4'- and 4,4'- DDE, DDD and DDT were almost predominant, reaching an 80% of the $\sum \text{OC}$ pesticides in libraries, houses, museums and high schools

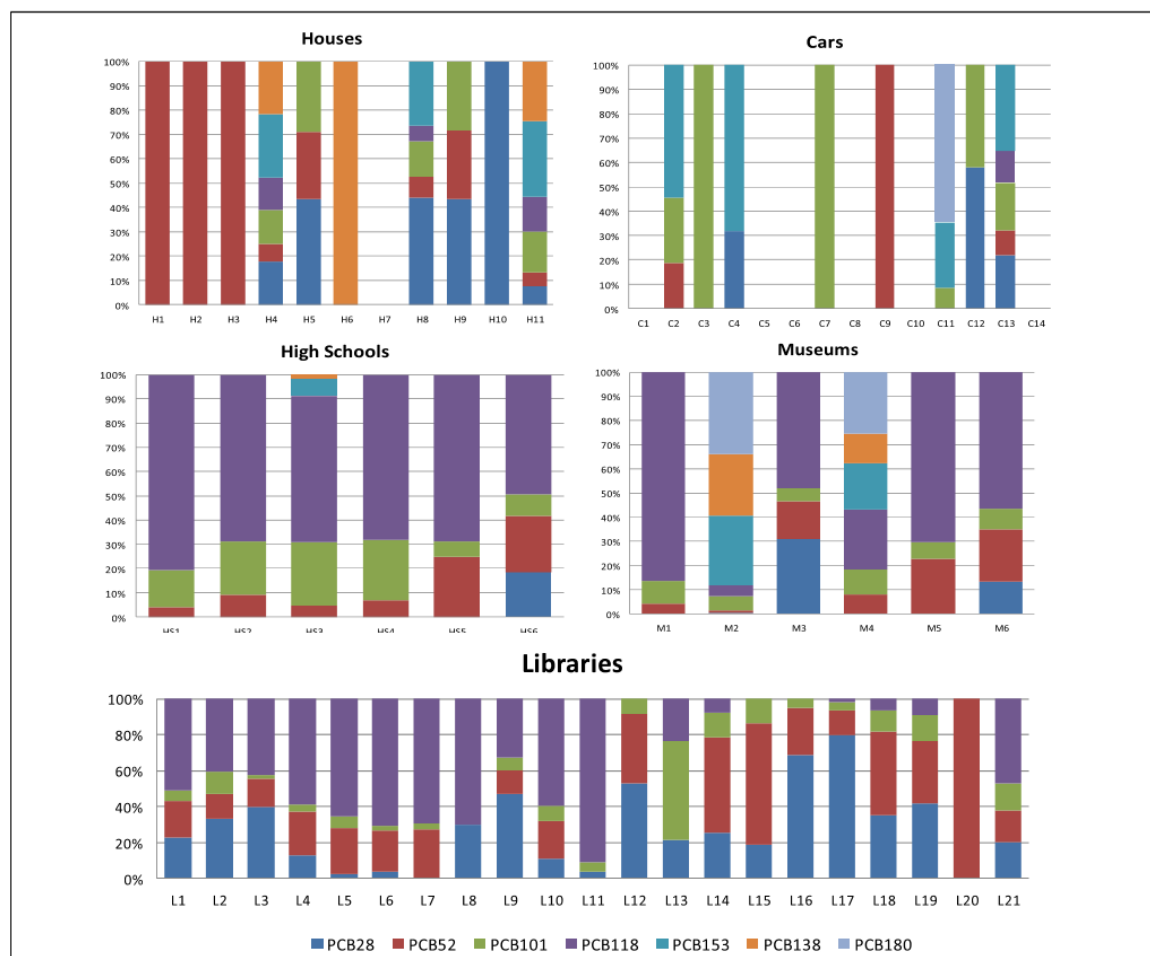


Fig. 6. PCBs profiles.

but not in cars (Table 4) (Fig. 7). Surprisingly, 4,4'-DDT was the main OC detected. Median values of concentrations of the main isomer 4,4'-DDT were within the range from 12 to 772 ng g^{-1} in cars and museums, respectively; 2285 ng g^{-1} (sample L2) was the highest concentration encountered (with ΣDDTs of 4375 ng g^{-1}). This library is emplaced in a very old building and the hypothetical explanation is the treatments of books with pesticides in the past years. Similarly, a mean of 2730 ng g^{-1} in indoor dust samples in Eastern Romania was reported (Dirtu et al., 2012). Median values of 96 ng g^{-1} were reported in house dust from Pakistan and Kuwait (17 and 20 ng g^{-1} , respectively) (Ali et al., 2013).

The dominant isomer for HCHs was γ -HCH (lindane) and ranged from 23 to 476 ng g^{-1} (median values) in houses and museums, respectively. A median concentration of 70 ng g^{-1} has been reported in dust car and house samples from Romania (Dirtu et al., 2012). Lindane was found in M1 and M2 at 60 and 893 ng g^{-1} (almost 40% of the total content of OCs) and in L9 at 305 ng g^{-1} (almost 60% of the OCs content). These levels are within the range of those reported in car and house dust (Ali et al., 2013). HCB was only detected in houses and β -endosulfan was only detected in museums and libraries, but not in high schools, houses or cars. HCB and α -endosulfan were not found in any sample.

Residues of organophosphorous pesticides (malathion, chlorpyrifos and chlorphenvinfos) were attributed to their domestic use or as insecticide in urban gardens within Barcelona. Chlorpyrifos minimum and maximum median concentrations were 25 and 227 ng g^{-1} in libraries and museums, respectively. A median of 33 ng g^{-1} was found by Gunier in carpet dust from California (Gunier et al., 2016). A higher concentration of 279 ng g^{-1} has been reported in household vacuum cleaner bags from France (Mercier et al., 2014). Chlorpyrifos was also found in M2 and M6 samples at 253 and 200 ng g^{-1} but was not detected in any high school, neither malathion and chlorphenvinfos. It must be noticed that malathion was only found in libraries (L3, L6 and L8) at concentrations ranging from 68 to 99 ng g^{-1} . As comparison, lower levels were found in household dust from farmworkers and non-farmworkers in USA on thinning season (Smith et al., 2017) (53 and 5 ng g^{-1}).

3.3. Exposure study

Exposure pathways are important to evaluate the uptake of contaminants and although diet has been identified as the main source, more recently ingestion of indoor dust has been evidenced as a significant contributor to contaminant uptake in humans (Jones-Otazo et al., 2005; Ali et al., 2013).

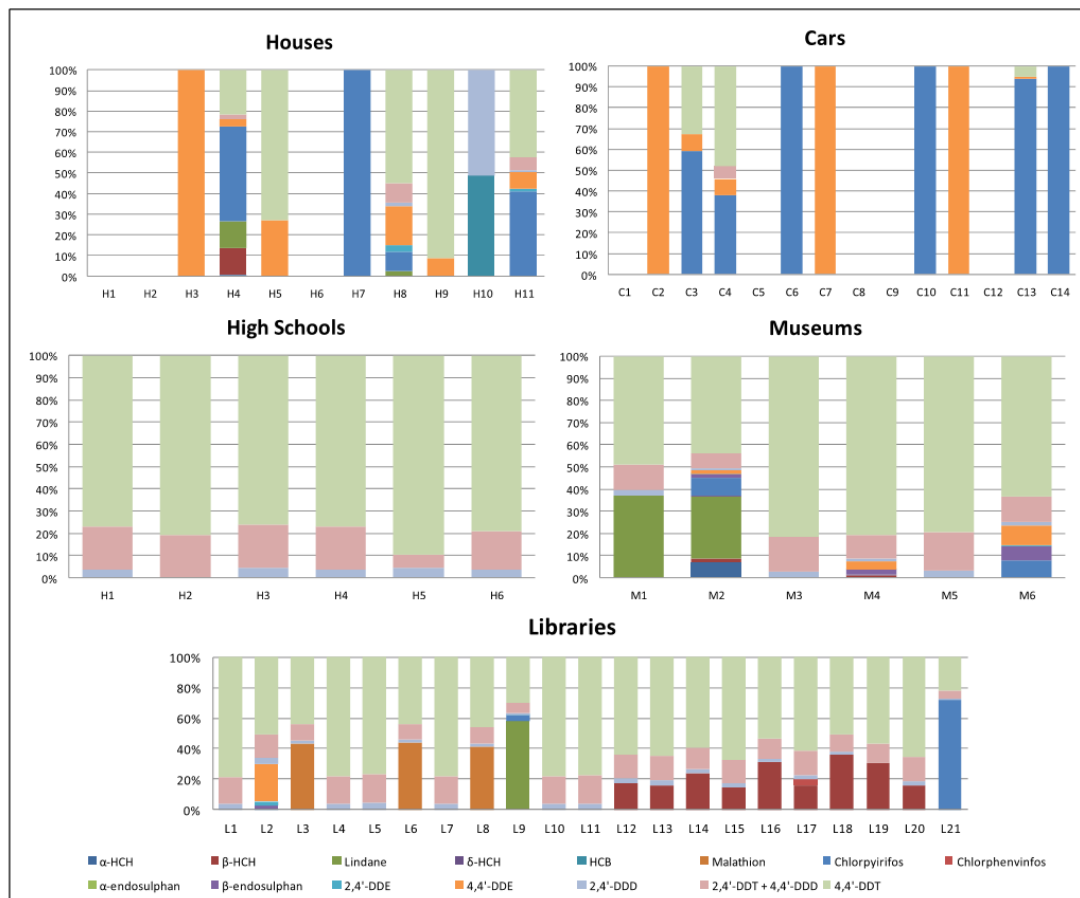


Fig. 7. Pesticides profile.

Their median and high exposure values of TDI values are shown in Tables 5 and 6 calculated for each target compound in each indoor environment. As mentioned in methods section, in order to simplify the calculus, the same body weight was considered for teenagers and adult workers, and therefore similar values were obtained.

Toddlers presented higher total daily intakes, which is in accordance with recent literature (Cristale et al., 2018). Thus, according to median ingestion, toddlers reached the highest values of 1487 and 4640 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ for TBOEP and DEHP, respectively, while for adults the levels were of 214 and 369 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ for the same compounds. High ingestion values of 5948 and 18,562 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ were estimated for TBOEP and DEHP in toddlers and 534 and 922 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ in adults. Other families of pollutants had lower values.

For toddlers, median TDIs ranged from 0.06 to 2.01 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ for dibenz(a,h)anthracene and naphthalene, respectively, while museum workers had the highest values within the adult population ranging from 0.02 to 0.57 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ for the same compounds. Five-fold greater values were obtained for PAHs' TDIs in the high exposure scene. Most of these values for PAHs concentrations are over those reported in indoor dust in Kuwait (Gevao et al., 2007). In that work, estimated

human non-dietary exposure for Σ PAHs were calculated on the basis of BaPequiv (the risk from every PAH compound was expressed in terms of its benzo[a]pyrene equivalent (Nisbet and LaGoy, 1992; Petry et al., 1996). Concerning OPFRs, TDIs ranged from 6.55 to 1487 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ for toddlers (TCEP and TBOEP, respectively, median dust ingestion) and 0.28 and 244 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ for library workers (same compounds, median dust ingestion). OPFRs reached values close to those reported by Cristale et al. (Cristale et al., 2018) in the high dust ingestion situation: toddlers presented TDIs from 26.2 to 5948 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ (TCEP and TBOEP) and adults 0.70 to 610 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ (library workers, same compounds). These values are within those reported for adults in Norwegian indoor environments (Kademoglu et al., 2017). EHDPhP was found at 81.1 and 4.9 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ for toddlers and teenagers, respectively, in the worst-case scenario of high dust ingestion, around the 30 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$.

The median dust ingestion estimation of plasticisers varied between 1.21 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ (DMP) and 4640 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ (DEHP) for toddlers. For NP and DEHP, values were of 0.008 and 318 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$, respectively, for high school workers whereas much higher ingestions were estimated for toddlers (0.47–18,562 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$) and teenagers (0.017–922 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$).

Table 5
Estimation of the mean dust ingestion ($\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$) and the high dust ingestion ($\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$) for toddlers and teenagers and comparison with the Reference doses (RfD).

	RfD ($\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$)	Median dust ingestion				High dust ingestion			
		Toddlers		Teenagers		Toddlers		Teenagers	
		Median	95% per.	Median	95% per.	Median	95% per.	Median	95% per.
Naphthalene	20,000	1.30	2.01	0.086	0.143	5.21	8.06	0.215	0.357
Acenaphthene	60,000	0.258	0.281	0.017	0.019	1.03	1.12	0.043	0.047
Acenaphthylene		0.471	0.965	0.035	0.062	1.89	3.86	0.087	0.154
Fluorene	40,000	0.089	0.216	0.006	0.013	0.357	0.86	0.015	0.033
Phenanthrene		0.386	0.911	0.025	0.062	1.54	3.64	0.063	0.155
Anthracene	30,000	0.298	0.464	0.018	0.028	1.19	1.85	0.044	0.070
Fluoranthene	40,000	0.297	0.870	0.022	0.065	1.19	3.48	0.054	0.162
Pyrene	30,000	0.326	0.852	0.023	0.061	1.30	3.41	0.056	0.153
1,2 benzantracene		0.128	0.328	0.008	0.030	0.513	1.31	0.021	0.076
Chrysene		0.164	0.577	0.011	0.047	0.656	2.31	0.028	0.117
Benzo(b)fluoranthene		0.076	0.243	0.005	0.025	0.303	0.972	0.013	0.063
Benzo(k)fluoranthene		0.073	0.157	0.006	0.012	0.294	0.628	0.014	0.030
Benzo(a)pyrene	300/2 ^a	0.088	0.174	0.006	0.014	0.351	0.697	0.014	0.035
Indeno(1,2,3 cd)pyrene		0.078	0.185	0.005	0.014	0.312	0.740	0.013	0.036
Dibenz(a,h)anthracene		0.043	0.063	0.004	0.006	0.171	0.250	0.010	0.016
Benzo(g,h,i)perylene		0.131	0.265	0.010	0.022	0.522	1.06	0.026	0.055
Σ PAHs		4.21	8.57	0.286	0.623	16.8	34.3	0.715	1.56
DMP		0.436	1.21	0.029	0.080	1.74	4.84	0.072	0.201
DEP		12.84	176	1.09	10.9	51.4	704	2.72	27.3
DiBP		40.5	107	3.01	7.70	162	428	7.53	19.3
DBP		38.6	92.1	2.86	7.68	154	368	7.14	19.2
BBzP	100,000	6.53	24.8	0.533	1.78	26.2	99.1	1.33	4.46
DEHP	200,000	2490	4640	166	369	9964	18,562	415	922
Σ Phthalates	20,000	2589	5042	173	397	10,360	20,166	433	993
OP		0.314	1.13	0.019	0.065	1.26	4.51	0.048	0.163
NP		0.096	0.118	0.006	0.007	0.384	0.473	0.014	0.017
Σ APs		0.410	1.25	0.025	0.072	1.64	4.99	0.062	0.180
BPA	50,000	72.0	293	5.91	28.1	288	1170	14.8	70.2
PCB28		0.026	0.047	0.002	0.005	0.103	0.187	0.006	0.013
PCB52		0.011	0.030	0.001	0.003	0.044	0.119	0.003	0.007
PCB101		0.020	0.049	0.001	0.003	0.078	0.195	0.003	0.009
PCB118		0.061	0.097	0.005	0.008	0.245	0.388	0.013	0.020
PCB153		0.029	0.038	0.002	0.002	0.118	0.151	0.004	0.005
PCB138		0.010	0.023	0.001	0.001	0.039	0.094	0.001	0.003
PCB180		0.002	0.002	0.000	0.000	0.009	0.009	0.000	0.000
Σ PCBs		0.159	0.286	0.013	0.023	0.636	1.14	0.032	0.058
TCEP	22,000	0.870	6.55	0.057	0.444	3.48	26.2	0.143	1.11
TDCPP	15,000	4.54	30.0	0.337	2.09	18.1	120	0.842	5.23
TPhP	70,000	5.28	20.8	0.451	1.47	21.1	83.4	1.13	3.67
TBOEP	15,000	20.8	1487	2.50	214	83.3	5948	6.26	534
EHDPhP		3.53	20.3	0.302	1.96	14.1	81.1	0.756	4.91
TEHP		1.52	4.49	0.145	0.399	6.07	18.0	0.362	0.997
o,o,o'-TCP		0.520	11.4	0.045	0.735	2.08	45.6	0.112	1.84
o,m,p'-TCP		0.368	7.60	0.029	0.498	1.47	30.4	0.072	1.25
p,p,p'-TCP		0.464	7.58	0.038	0.499	1.86	30.3	0.095	1.25
Σ OPFRs		37.9	1596	3.91	222	152	6383	9.77	554
α -HCH		0.005	0.005	0.000	0.000	0.021	0.021	0.001	0.001
HCB		0.010	0.010	0.001	0.001	0.040	0.040	0.001	0.001
β -HCH		0.100	0.100	0.006	0.008	0.398	0.398	0.016	0.020
Lindane	300	0.060	0.093	0.018	0.020	0.240	0.372	0.045	0.050
δ -HCH		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Malathion	20,000	0.000	0.000	0.004	0.005	0.000	0.000	0.009	0.012
Chlorpyrifos		0.194	0.382	0.012	0.039	0.775	1.53	0.030	0.097
Chlorpheninfos		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
2,4'-DDE		0.019	0.029	0.004	0.007	0.078	0.118	0.010	0.018
4,4'-DDE		0.019	0.145	0.055	0.062	0.076	0.581	0.138	0.155
2,4'-DDD		0.016	0.021	0.001	0.002	0.066	0.084	0.003	0.005
β -endosulfan	6000	0.000	0.000	0.005	0.005	0.000	0.000	0.012	0.012
2,4'-DDT + 4,4'-DDD		0.064	0.119	0.004	0.008	0.254	0.478	0.011	0.021
4,4'-DDT	500	0.282	0.603	0.020	0.041	1.13	2.41	0.049	0.103
Σ OCPs		0.769	1.51	0.130	0.198	3.08	6.03	0.325	0.495
Nicotine		3.90	51.8	0.218	2.84	15.6	207	0.544	7.09

^a Values for carcinogenic/non-carcinogenic effects.

In terms of OC pesticides exposure, museum workers were the most exposed group (Table 3) with values higher than those previously reported (Ali et al., 2012), being between 0.04 and 0.58 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ (HCB and 4,4'-DDE) in high dust ingestion scenario for toddlers. Lindane, chlorpyrifos and 4,4'-DDT presented TDIs of 0.37, 1.53 and

2.41 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ for toddlers, respectively, even though OC pesticides are nowadays restricted.

PCBs presented values slightly over those found in the study of Ali et al. (2013) who report mean TDIs of 0.06 and 0.83 $\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$ for adults and toddlers, respectively.

Table 6
Estimation of the mean dust ingestion ($\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$) and the high dust ingestion ($\text{ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$) for teachers and staff working in museums and libraries.

	Median dust ingestion						High dust ingestion					
	High schools staff		Museums staff		Libraries staff		High schools staff		Museums staff		Libraries staff	
	Median	95% per.	Median	95% per.	Median	95% per.	Median	95% per.	Median	95% per.	Median	95% per.
Naphthalene	0.089	0.138	0.313	0.571	0.077	0.139	0.223	0.345	0.781	1.427	0.192	0.346
Acenaphthene	0.018	0.019	0.051	0.086	0.005	0.007	0.044	0.048	0.127	0.215	0.012	0.017
Acenaphthylene	0.032	0.066	0.033	0.092	0.047	0.081	0.081	0.165	0.084	0.231	0.118	0.203
Fluorene	0.006	0.015	0.007	0.055	0.006	0.014	0.015	0.037	0.018	0.138	0.015	0.036
Phenanthrene	0.026	0.062	0.038	0.487	0.027	0.052	0.066	0.156	0.096	1.218	0.067	0.129
Anthracene	0.020	0.032	0.088	0.099	0.022	0.035	0.051	0.079	0.220	0.248	0.054	0.089
Fluoranthene	0.020	0.060	0.040	0.405	0.021	0.067	0.051	0.149	0.100	1.013	0.053	0.169
Pyrene	0.022	0.058	0.037	0.324	0.023	0.072	0.056	0.146	0.094	0.810	0.059	0.181
1,2 benzantracene	0.009	0.022	0.017	0.205	0.009	0.036	0.022	0.056	0.042	0.513	0.023	0.090
Chrysene	0.011	0.040	0.025	0.221	0.012	0.047	0.028	0.099	0.064	0.552	0.029	0.118
Benzo(b)fluoranthene	0.005	0.017	0.016	0.134	0.005	0.033	0.013	0.042	0.041	0.336	0.012	0.082
Benzo(k)fluoranthene	0.005	0.011	0.009	0.045	0.005	0.013	0.013	0.027	0.022	0.111	0.013	0.033
Benzo(a)pyrene	0.006	0.012	0.013	0.158	0.006	0.018	0.015	0.030	0.033	0.395	0.016	0.045
Indeno(1,2,3 cd)pyrene	0.005	0.013	0.013	0.069	0.006	0.018	0.013	0.032	0.034	0.173	0.015	0.045
Dibenz(a,h)anthracene	0.003	0.004	0.005	0.024	0.003	0.006	0.007	0.011	0.012	0.060	0.008	0.014
Benzo(g,h,i)perylene	0.009	0.018	0.022	0.070	0.012	0.027	0.022	0.045	0.054	0.174	0.029	0.068
Σ PAHs	0.289	0.587	0.728	3.05	0.286	0.666	0.721	1.47	1.82	7.62	0.716	1.66
DMP	0.030	0.083	0.036	0.183	0.026	0.083	0.075	0.207	0.091	0.457	0.065	0.209
DEP	0.881	12.1	0.444	10.8	1.05	12.9	2.20	30.2	1.11	26.9	2.62	32.2
DIBP	2.78	7.33	2.17	5.53	2.81	6.85	6.96	18.32	5.43	13.8	7.02	17.1
DBP	2.65	6.31	1.86	6.07	2.48	8.83	6.62	15.8	4.64	15.2	6.19	22.1
BBzP	0.448	1.70	0.363	2.15	0.484	1.42	1.12	4.25	0.907	5.37	1.21	3.56
DEHP	171	318	52.6	121	76.4	290	427	796	132	304	191	726
Σ Phthalates	178	346	57.5	146	83.3	321	444	864	144	365	208	802
OP	0.022	0.077	0.018	0.071	0.015	0.069	0.054	0.193	0.045	0.178	0.037	0.173
NP	0.007	0.008	0.004	0.005	0.004	0.005	0.016	0.020	0.009	0.013	0.009	0.013
Σ APs	0.028	0.085	0.022	0.076	0.019	0.074	0.070	0.214	0.055	0.191	0.047	0.186
BPA	4.94	20.1	4.43	15.71	3.42	21.1	12.4	50.2	11.1	39.3	8.56	52.8
PCB28	0.002	0.003	0.002	0.004	0.002	0.007	0.004	0.008	0.004	0.010	0.005	0.018
PCB52	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005	0.003	0.006	0.004	0.005
PCB101	0.001	0.003	0.001	0.015	0.001	0.002	0.003	0.008	0.002	0.036	0.002	0.006
PCB118	0.004	0.007	0.004	0.011	0.004	0.005	0.011	0.017	0.009	0.028	0.009	0.013
PCB153	0.002	0.003	0.044	0.080	0.001	0.002	0.005	0.006	0.110	0.201	0.004	0.005
PCB138	0.001	0.002	0.038	0.070	0.001	0.001	0.002	0.004	0.094	0.176	0.001	0.004
PCB180	0.000	0.000	0.050	0.092	0.000	0.000	0.000	0.000	0.126	0.230	0.000	0.000
Σ PCBs	0.011	0.020	0.140	0.275	0.010	0.020	0.027	0.049	0.350	0.687	0.024	0.051
TCEP	0.060	0.449	0.046	0.509	0.032	0.282	0.149	1.12	0.115	1.27	0.079	0.704
TDCPP	0.311	2.06	0.368	7.84	0.289	2.38	0.778	5.14	0.920	19.6	0.723	5.94
TPhP	0.362	1.43	0.215	1.49	0.345	0.812	0.904	3.58	0.537	3.71	0.862	2.03
TBOEP	1.43	102	1.36	14.7	3.04	244	3.57	255	3.40	36.8	7.59	610
EHDPhP	0.242	1.40	0.129	0.761	0.239	2.04	0.606	3.48	0.322	1.90	0.597	5.09
TEHP	0.104	0.308	0.147	0.536	0.130	0.443	0.260	0.769	0.368	1.34	0.325	1.11
o,o,o'-TCP	0.036	0.781	0.035	0.252	0.038	0.260	0.089	1.95	0.089	0.630	0.095	0.651
o,m,p'-TCP	0.025	0.521	0.027	0.251	0.025	0.264	0.063	1.30	0.067	0.628	0.062	0.661
p,p,p'-TCP	0.032	0.520	0.033	0.157	0.031	0.189	0.080	1.30	0.083	0.393	0.078	0.474
Σ OPFRs	2.60	109	2.36	26.5	4.16	251	6.50	274	5.60	66.2	10.4	627
α -HCH	0.000	0.000	0.021	0.021	0.000	0.000	0.001	0.001	0.052	0.052	0.001	0.001
HCB	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
β -HCH	0.007	0.007	0.011	0.013	0.009	0.012	0.017	0.017	0.028	0.031	0.021	0.029
Lindane	0.004	0.006	0.049	0.087	0.033	0.035	0.010	0.016	0.123	0.217	0.082	0.088
δ -HCH	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003	0.000	0.000
Malathion	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.023
Chlorpyrifos	0.013	0.026	0.035	0.050	0.016	0.060	0.033	0.065	0.087	0.125	0.039	0.150
Chlorphenvinfos	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
2,4'-DDE	0.001	0.002	0.002	0.003	0.007	0.013	0.003	0.005	0.004	0.007	0.018	0.032
4,4'-DDE	0.001	0.010	0.009	0.029	0.106	0.115	0.003	0.025	0.023	0.073	0.266	0.288
2,4'-DDD	0.001	0.001	0.003	0.005	0.001	0.002	0.003	0.004	0.006	0.013	0.003	0.006
β -endosulfan	0.000	0.000	0.005	0.015	0.009	0.009	0.000	0.000	0.013	0.036	0.022	0.022
2,4'-DDT + 4,4'-DDD	0.004	0.008	0.014	0.032	0.004	0.009	0.011	0.020	0.036	0.081	0.011	0.023
4,4'-DDT	0.019	0.041	0.084	0.207	0.019	0.046	0.048	0.103	0.211	0.518	0.047	0.116
Σ OCPs	0.053	0.103	0.235	0.463	0.212	0.312	0.132	0.259	0.587	1.158	0.530	0.780
Nicotine	0.268	3.56	0.268	3.56	0.275	3.56	0.669	8.89	0.669	8.89	0.688	8.91

At last, nicotine presented the highest TDIs for toddlers in the high dust ingestion situation ($207 \text{ ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$), while workers and teenagers obtained values between 7 and $9 \text{ ng kg}^{-1} \text{day}^{-1}$.

Total daily intakes estimated from the concentration of contaminants in dust were below the reference doses (RfD) supplied by the EPA's Integrated Risk Information System (IRIS) program and Ali et al.

(2013). Here, it must be kept in mind that a reference dose is "an estimate of a daily oral dose exposure to the human population that is likely to be without an appreciable risk of deleterious effects during a lifetime. It can be derived from *non-observed-adverse-effects-levels* (NOAEL), *low observed-adverse-effects-levels* (LOAEL) (...)" (<https://www.epa.gov/iris>). In this study, DEHP in the high ingestion situation was found to

have a value very close to the RfD provided by IRIS (18,561 versus 20,000 ng kg⁻¹ day⁻¹), suggesting that there might be some risk for humans.

However, to our viewpoint, RfD based on NOAELs may not take into account other processes that can drive major metabolic or endocrine alterations. Besides, as previously stated in this work and by other authors, synergetic effects originated from the co-presence of several organic pollutants or different chemical families might lead to an unpredicted dose-additive response (Cristale et al., 2018; Kojima et al., 2013) not considered in solely RfD.

This study demonstrates that places where we develop our lifetime contain contaminants that can affect human health. Analysis of multi-contaminants in dust may represent a way to evaluate the level of exposure and the real risk this can produce. However, experimental bioavailability studies and more accurate toxicity tests must be carried out to evaluate the risk. The former should focus on which and how dust pollutants pass through ingestion or dermal contact to the human body. Then, toxicity tests to evaluate the effects in humans based on dust exposure should be more specific and based on toxicological endpoints. Given that modern life leads to exposure of contaminants via construction materials (plasticized materials, paints, electronics, etc.), cleaning products (detergents), safety standards (use of pesticides, flame retardants), life style (smoking) or outdoor environment (car exhausts, outdoor air quality), it is clear that actions should be implemented to regulate and minimize the exposure of contaminants in indoor environments. This is especially relevant for toddlers and children.

4. Conclusions

The metropolitan area of Barcelona was examined to understand the exposure to organic pollutants from indoor dust. A multi residue method based in GC-MS/MS was used to determine pesticides, plasticizers, organophosphorus flame retardants, PCBs, PAHs and nicotine in indoor dust from public and private indoor environments. Plasticisers and flame retardants were the most ubiquitous compounds and detected at the highest concentrations. Communal places such as libraries, museums and high schools contained the major diversity of pollutants and at the highest concentration compared to houses and cars. Statistical analysis revealed clear differences between samples sites (public, non-public) and characteristic contamination patterns were observed in the different environments studied. The total daily ingestion (TDI) via indoor dust was estimated for toddlers, teenagers and adults, and special attention was given to occupational exposure. Although the levels were always far below the reference doses, except for DEHP which was close, it is worth mentioning that exposure levels are high and that potential human effects considering dust ingestion should be further assessed to have a clear view on the risks. This work reinforces two ideas: (1) toddlers are receiving a considerable amount of indoor pollutants only taking in account ingestion rates; (2) further evaluation of reference doses are needed to evaluate if those empirical or theoretical TDIs are safe for human health.

Acknowledgements

The authors are very grateful to Maria Ribas, who efficiently provided the contact persons to get the samples in all the public institutions covered in this study and also provided information on the studied environments. All public organisations and foundations which provided the samples are also acknowledged, also for the support and interest in the study. M.V acknowledges financial support from the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness (*Programa Operativo Empleo Juvenil 2014–2020* and *Iniciativa de Empleo Juvenil y Fondo Social Europeo*). Besides, thanks to the excellent human network who helped during the experimental part: Rubèn Ballesteros, Víctor Pueyo, Pablo Zapata, Helena Franquet, Pere Colomer, Silvia Sacchetti, Maria Giada Matrone, Martina Iula, Anna Zawrotniak and Mireia Molins.

Appendix A. Supplementary data

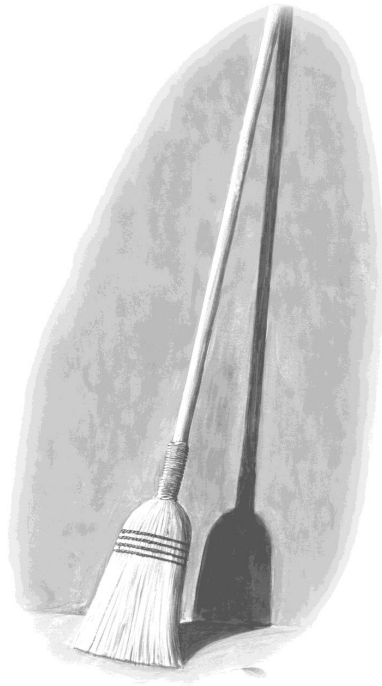
Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.058>.

References

- Ali, N., Van den Eede, N., Dirtu, A.C., Neels, H., Covaci, A., 2012. Assessment of human exposure to indoor organic contaminants via dust ingestion in Pakistan. *Indoor Air* 22, 200–211.
- Ali, N., Ali, L., Mehdi, T., Dirtu, A.C., Al-Shammari, F., Neels, H., Covaci, A., 2013. Levels and profiles of organochlorines and flame retardants in car and house dust from Kuwait and Pakistan: implication for human exposure via dust ingestion. *Environ. Int.* 55, 62–70.
- Arisawa, K., Takeda, H., Mikasa, H., 2005. Background exposure to PCDDs/PCDFs/PCBs and its potential health effects: a review of epidemiologic studies. *J. Med. Investig.* 52, 10–21.
- Bonefeld-Jørgensen, E.C., Long, M., Hofmeister, M.V., Vinggaard, A.M., 2007. Endocrine-disrupting potential of bisphenol A, bisphenol A dimethacrylate, 4-nonylphenol, and 4-nonylphenol *in vitro*: new data and a brief review. *Environ. Health Persp.* 115, 69–76.
- Bornehag, C.-G., Lundgren, B., Weschler, C.J., Sigsgaard, T., Hagerhed-Engman, L., Sundell, J., 2005. Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics. *Environ. Health Persp.* 113, 1399–1404.
- Bradman, A., Castorina, R., Gaspar, F., Nishioka, M., Colón, M., Weathers, W., Egeghy, P.P., Maddalena, R., Williams, J., Jenkins, P.L., McKone, T.E., 2014. Flame retardant exposures in California early childhood education environments. *Chemosphere* 116, 61–66.
- Brandtsma, S.H., de Boer, J., Leonardis, P.E.G., Cofino, W.P., Covaci, A., Leonardis, P.E.G., 2013. Organophosphorus flame-retardant and plasticizer analysis, including recommendations from the first worldwide interlaboratory study. *TrAC Trends Anal. Chem.* 43, 217–228.
- Brommer, S., Harrad, S., 2015. Sources and human exposure implications of concentrations of organophosphate flame retardants in dust from UK cars, classrooms, living rooms, and offices. *Environ. Int.* 83, 202–207.
- Camarasa, J.G., Serra-Baldrich, E., 1992. Allergic contact dermatitis from triphenyl phosphate. *Contact Dermatitis* 26, 264–265.
- Cequier, E., Ionas, A.C., Covaci, A., Marcé, R.M., Becher, G., Thomsen, C., 2014. Occurrence of a broad range of legacy and emerging flame retardants in indoor environments in Norway. *Environ. Sci. Technol.* 48, 6827–6835.
- Christia, C., Poma, G., Besis, A., Samara, C., Covaci, A., 2018. Legacy and emerging organophosphorus flame retardants in car dust from Greece: implications for human exposure. *Chemosphere* 196, 231–239.
- Colborn, T., vom Saal, F.S., Soto, A.M., 1993. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environ. Health Persp.* 101, 378–384.
- Cristale, J., Aragão Belé, T.G., Lacorte, S., Rodrigues De Marchi, M.R., 2018. Occurrence and human exposure to brominated and organophosphorus flame retardants via indoor dust in a Brazilian city. *Environ. Pollut.* 237, 695–703.
- DellaValle, C.T., Wheeler, D.C., Deziel, N.C., De Roos, A.J., Cerhan, J.R., Cozen, W., Severson, R.K., Flory, A.R., Locke, S.J., Colt, J.S., Hartge, P., Ward, M.H., 2013. Environmental determinants of polychlorinated biphenyl concentrations in residential carpet dust. *Environ. Sci. Technol.* 47, 10405–10414.
- Deziel, N.C., Rull, R.P., Colt, J.S., Reynolds, P., Whitehead, T.P., Gunier, R.B., Month, S.R., Taggart, D.R., Buffler, P., Ward, M.H., Metayer, C., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential dust and risk of childhood acute lymphoblastic leukemia. *Environ. Res.* 133, 388–395.
- Dirtu, A.C., Ali, N., Van den Eede, N., Neels, H., Covaci, A., 2012. Country specific comparison for profile of chlorinated, brominated and phosphate organic contaminants in indoor dust. Case study for Eastern Romania, 2010. *Environ. Int.* 49, 1–8.
- Engel, S.M., Berkowitz, G.S., Barr, D.B., Teitelbaum, S.L., Siskind, J., Meisel, S.J., Wetmur, J.G., Wolff, M.S., 2007. Prenatal organophosphate metabolite and organochlorine levels and performance on the Brazelton Neonatal Behavioral Assessment Scale in a multi-ethnic pregnancy cohort. *Am. J. Epidemiol.* 165, 1397–1404.
- Fournier, K., Glorennec, P., Bonvallot, N., 2014. An exposure-based framework for grouping pollutants for a cumulative risk assessment approach: case study of indoor semi-volatile organic compounds. *Environ. Res.* 130, 20–28.
- Fromme, H., Lahrz, T., Piloty, M., Gebhardt, H., Oddoy, A., Rüden, H., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. *Sci. Total Environ.* 326, 143–149.
- Fromme, H., Lahrz, T., Kraft, M., Fembacher, L., Dietrich, S., Sievering, S., Burghardt, R., Schuster, R., Bolte, G., Völkel, W., 2013. Phthalates in German daycare centers: occurrence in air and dust and the excretion of their metabolites by children (LUPE 3). *Environ. Int.* 61, 64–72.
- Geens, T., Roosens, L., Neels, H., Covaci, A., 2009. Assessment of human exposure to bisphenol-A, triclosan and tetrabromobisphenol-A through indoor dust intake in Belgium. *Chemosphere* 76, 755–760.
- Gevao, B., Al-Bahloul, M., Al-Ghadban, A.N., Al-Omair, A., Ali, L., Zafar, J., Helaleh, M., 2006. House dust as a source of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in Kuwait. *Chemosphere* 64, 603–608.
- Gevao, B., Al-Bahloul, M., Zafar, J., Al-Matrouk, K., Helaleh, M., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air and dust in Kuwait: Implications for sources and nondietary human exposure. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 53, 503–512.

- Gunier, R.B., Nuckolls, J.R., Whitehead, T.P., Colt, J.S., Deziel, N.C., Metayer, C., Reynolds, P., Ward, M.H., 2016. Temporal trends of insecticide concentrations in carpet dust in California from 2001 to 2006. *Environ. Sci. Technol.* 50, 7761–7769.
- Harrad, S., Abdallah, M.A.E., Oluseyi, T., 2016. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in dust from cars, homes, and offices in Lagos, Nigeria. *Chemosphere* 146, 346–353.
- Hoh, E., Hunt, R.N., Quintana, P.J.E., Zakarian, J.M., Chatfield, D.A., Wittery, B.C., Rodriguez, E., Matt, G.E., 2012. Environmental tobacco smoke as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons in settled household dust. *Environ. Sci. Technol.* 46, 4174–4183.
- Ionas, A.C., Covaci, A., 2013. Simplifying multi-residue analysis of flame retardants in indoor dust. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93, 1074–1083.
- Jones-Otazo, H.A., Clarke, J.P., Diamond, M.L., Archbold, J.A., Ferguson, G., Harner, T., Richardson, G.M., Ryan, J.J., Willford, B., 2005. Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs? An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5121–5130.
- Kademoglou, K., Xu, F., Padilla-Sanchez, J.A., Haug, L.S., Covaci, A., Collins, C.D., 2017. Legacy and alternative flame retardants in Norwegian and UK indoor environment: Implications of human exposure via dust ingestion. *Environ. Int.* 102, 48–56.
- Kanazawa, A., Saito, I., Araki, A., Takeda, M., Ma, M., Saijo, Y., Kishi, R., 2010. Association between indoor exposure to semi-volatile organic compounds and building-related symptoms among the occupants of residential dwellings. *Indoor Air* 20, 72–84.
- Kang, Y., Yin, Y., Man, Y., Li, L., Zhang, Q., Zeng, L., Luo, J., Wong, M.H., 2013. Bioaccessibility of polychlorinated biphenyls in workplace dust and its implication for risk assessment. *Chemosphere* 93, 924–930.
- Kojima, H., Takeuchi, S., Itoh, T., Iida, M., Kobayashi, S., Yoshida, T., 2013. In vitro endocrine disruption potential of organophosphate flame retardants via human nuclear receptors. *Toxicology* 314, 76–83.
- Król, S., Zabiegała, B., Namieśnik, J., 2012. PBDEs in environmental samples: Sampling and analysis. *Talanta* 93, 1–17.
- Kubwabo, C., Rasmussen, P.E., Fan, X., Kosarac, I., Grenier, G., Coleman, K., 2016. Simultaneous quantification of bisphenol A, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in indoor dust by gas chromatography-tandem mass spectrometry and a comparison between two sampling techniques. *Anal. Methods* 8, 4093–4100.
- Kuusisto, L., Lindroos, O., Rantio, T., Priha, E., Tuhkanen, T., 2007. PCB contaminated dust on indoor surfaces – Health risks and acceptable surface concentrations in residential and occupational settings. *Chemosphere* 67, 1194–1201.
- Langer, S., Weschler, C.J., Fischer, A., Beko, G., Toftum, J., Clausen, G., 2010. Phthalate and PAH concentrations in dust collected from Danish homes and daycare centers. *Atmos. Environ.* 44, 2294–2301.
- Langer, S., Fredricsson, M., Weschler, C.J., Bekö, G., Strandberg, B., Remberger, M., Toftum, J., Clausen, G., 2016. Organophosphate esters in dust samples collected from Danish homes and daycare centers. *Chemosphere* 154, 559–566.
- Li, H.L., Song, W.W., Zhang, Z.F., Ma, W.L., Gao, C.J., Li, J., Luo, Y., Mohammed, M.O.A., Liu, L.Y., Kannan, K., Li, Y.F., 2016. Phthalates in dormitory and house dust of northern Chinese cities: occurrence, human exposure, and risk assessment. *Sci. Total Environ.* 565, 496–502.
- Liao, C., Liu, F., Guo, Y., Moon, H.-B., Nakata, H., Wu, Q., Kannan, K., 2012. Occurrence of eight bisphenol analogues in indoor dust from the United States and several Asian countries: implications for human exposure. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9138–9145.
- Little, J.C., Weschler, C.J., Nazaroff, W.W., Liu, Z., Cohen Hubal, E.A., 2012. Rapid methods to estimate potential exposure to semivolatile organic compounds in the indoor environment. *Environ. Sci. Technol.* 46, 11171–11178.
- Liu, M., Cheng, S.B., Ou, D.N., Hou, L.J., Gao, L., Wang, L.L., Xie, Y.S., Yang, Y., Xu, S.Y., 2007. Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China. *Atmos. Environ.* 41, 8785–8795.
- Loganathan, S.N., Kannan, K., 2011. Occurrence of bisphenol A in indoor dust from two locations in the eastern United States and implications for human exposures. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 61, 68–73.
- Lv, Y., Rui, C., Dai, Y., Pang, Q., Li, Y., Fan, R., Lu, S., 2016. Exposure of children to BPA through dust and the association of urinary BPA and triclosan with oxidative stress in Guangzhou, China. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 18, 1492–1499.
- Maertens, R.M., Bailey, J., White, P.A., 2004. The mutagenic hazards of settled house dust: a review. *Mutat. Res.* 567, 401–425.
- Maertens, R.M., Yang, X., Zhu, J., Gagne, R.W., Douglas, G.R., White, P.A., 2008. Mutagenic and carcinogenic hazards of settled house dust I: polycyclic aromatic hydrocarbon content and excess lifetime cancer risk from preschool exposure. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1747–1753.
- Mannino, M.R., Orechio, S., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo (Italy) area: Extraction, GC-MS analysis, distribution and sources. *Atmos. Environ.* 42, 1801–1817.
- Maragkidou, A., Arar, S., Al-Hunaiti, A., Ma, Y.N., Harrad, S., Jaghbeir, O., Faouri, D., Hameri, K., Hussein, T., 2017. Occupational health risk assessment and exposure to floor dust PAHs inside an educational building. *Sci. Total Environ.* 579, 1050–1056.
- Marklund, A., Andersson, B., Haglund, P., 2003. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere* 53, 1137–1146.
- Meeker, J.D., Stapleton, H.M., 2010. House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters. *Environ. Health Persp.* 118, 318–323.
- Mercier, F., Gilles, E., Sarmito, G., Glorennec, P., Le Bot, B., 2014. A multi-residue method for the simultaneous analysis in indoor dust of several classes of semi-volatile organic compounds by pressurized liquid extraction and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1336, 101–111.
- Mizouchi, S., Ichiba, M., Takigami, H., Kajiwara, N., Takamuku, T., Miyajima, T., Kodama, H., Someya, T., Ueno, D., 2015. Exposure assessment of organophosphorus and organobromine flame retardants via indoor dust from elementary schools and domestic houses. *Chemosphere* 123, 17–25.
- Moreau-Guigon, E., Chevreuil, M., 2014. Human exposure to endocrine disruptors via ambient air: an unknown health risk. *Arch. Mal. Prof. Environ.* 75, 74–81.
- Morgan, M.K., Sheldon, L.S., Croghan, C.W., Chuang, J.C., Lordo, R.A., Wilson, N.K., Lyu, C., Brinkman, M., Morse, N., Chou, Y.L., Hamilton, C., Finegold, J.K., Hand, K., Gordon, S.M., 2004. A Pilot Study of children's Total Exposure to Persistent Pesticides and Other Persistent Organic Pollutants (CTEPP). EPA/600/R-041-193. US EPA National Exposure Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, USA.
- Mullins, M.D., Pochini, C.M., McCrindle, S., Romkes, M., Safe, S.H., Safe, L.M., 1984. High-resolution PCB analysis: synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners. *Environ. Sci. Technol.* 18, 468–476.
- Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 16, 290–300.
- Patel, S., Meher, B.R., 2016. A review on emerging frontiers of house dust mite and cockroach allergy research. *Allergol. Immunopathol.* 44, 580–593.
- Petry, T., Schmid, P., Schlatter, C., 1996. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Chemosphere* 32, 639–648.
- Qi, H., Li, W.L., Zhu, N.Z., Ma, W.L., Liu, L.Y., Zhang, F., Li, Y.F., 2014. Concentrations and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor dust in China. *Sci. Total Environ.* 491, 100–107.
- Rauh, V., Garfinkel, R., Perera, F., Andrews, H., Hoepner, L., Barr, D., Whitehead, R., Tang, D., Whyatt, R., 2006. Impact of prenatal chlorpyrifos exposure on neurodevelopment in the first 3 years of life among inner-city children. *Pediatrics* 118, e1845–e1859.
- Richards, J., Reif, R., Luo, Y., Gan, J., 2016. Distribution of pesticides in dust particles in urban environments. *Environ. Pollut.* 214, 290–298.
- Rogan, W.J., Ragan, N.B., 2007. Some evidence of effects of environmental chemicals on the endocrine system in children. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 210, 659–667.
- Routledge, E.J., Parker, J., Odum, J., Ashby, J., Sumpter, J.P., 1998. Some alkyl hydroxybenzoate preservatives (parabens) are estrogenic. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 153, 12–19.
- Rudel, R.A., Perovich, L.J., 2009. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmos. Environ.* 43, 170–181.
- Rudel, R.A., Camann, D.E., Spengler, J.D., Korn, L.R., Brody, J.G., 2003. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4543–4553.
- Schreder, E.D., Uding, N., La Guardia, M.J., 2016. Inhalation a significant exposure route for chlorinated organophosphate flame retardants. *Chemosphere* 150, 499–504.
- Smith, M.N., Workman, T., McDonald, K.M., Vredevoogd, M.A., Vigoren, E.M., Griffith, W.C., Thompson, B., Coronado, G.D., Barr, D., Faustman, E.M., 2017. Seasonal and occupational trends of five organophosphate pesticides in house dust. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 27, 372–378.
- Sonnette, A., Millet, M., Ocampo, R., Alleman, L., Coddeville, P., 2017. Tenax-TA spiking approach of thermal desorption coupled to GC-MS/MS for the quantification of PAHs in indoor air and sust. *Polycycl. Aromat. Compd.* 37, 170–177.
- Subedi, B., Sullivan, K.D., Dhungana, B., 2017. Phthalate and non-phthalate plasticizers in indoor dust from childcare facilities, salons, and homes across the USA. *Environ. Pollut.* 230, 701–708.
- Van den Eede, N., Dirtu, A.C., Neels, H., Covaci, A., 2011. Analytical developments and preliminary assessment of human exposure to organophosphate flame retardants from indoor dust. *Environ. Int.* 37, 454–461.
- Velázquez-Gómez, M., Hurtado-Fernández, E., Lacorte, S., 2018. Comprehensive method for the analysis of multi-class organic micropollutants in indoor dust. *Sci. Total Environ.* 635, 1484–1494.
- Wang, W., Huang, M.-J., Zheng, J.-S., Cheung, K.C., Wong, M.H., 2013. Exposure assessment and distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) contained in indoor and outdoor dusts and the impacts of particle size and bioaccessibility. *Sci. Total Environ.* 463–464, 1201–1209.
- Wang, Z., Wang, S., Nie, J., Wang, Y., Liu, Y., 2017. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor dust from varying categories of rooms in Changchun city, north-east China. *Environ. Geochem. Health* 39, 15–27.
- Weschler, C.J., Nazaroff, W.W., 2008. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmos. Environ.* 42, 9018–9040.
- Whitehead, T.P., Brown, F.R., Metayer, C., Park, J.S., Does, M., Dhaliwal, J., Petreas, M.X., Buffler, P.A., Rappaport, S.M., 2014. Polychlorinated biphenyls in residential dust: sources of variability. *Environ. Sci. Technol.* 48, 157–164.
- Wilson, N.K., Chuang, J.C., Lyu, C., Menton, R., Morgan, M.K., 2003. Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 13, 187–202.
- Wypych, G., 2017. *Handbook of Plasticizers*. ChemTec Publishing, Toronto (Canada).
- Xiang, P., Liu, R.Y., Sun, H.J., Han, Y.H., He, R.W., Cui, X.Y., Ma, L.Q., 2016. Molecular mechanisms of dust-induced toxicity in human corneal epithelial cells: water and organic extract of office and house dust. *Environ. Int.* 92–93, 348–356.
- Zheng, X., Qiao, L., Covaci, A., Sun, R., Guo, H., Zheng, J., Luo, X., Xie, Q., Mai, B., 2017. Brominated and phosphate flame retardants (FRs) in indoor dust from different micro-environments: Implications for human exposure via dust ingestion and dermal contact. *Chemosphere* 184, 185–191.

Información suplementaria (artículo 2)



Supplementary Information.

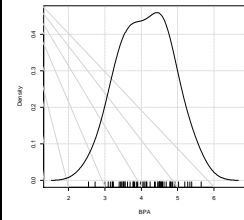
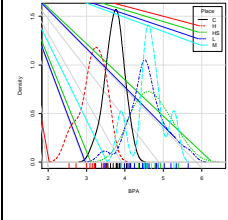
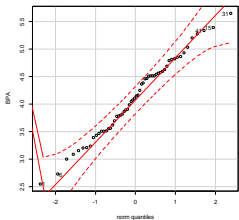
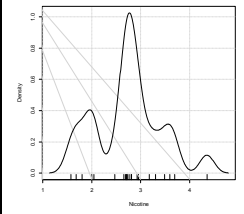
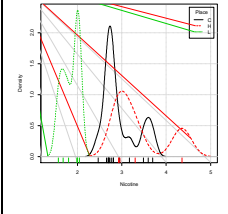
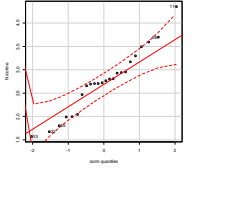
1. GC-EI-MS/MS system conditions.

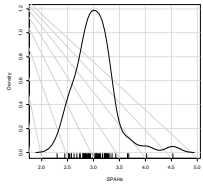
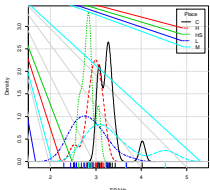
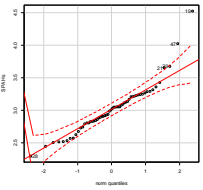
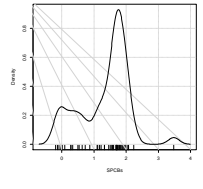
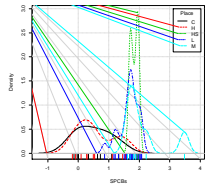
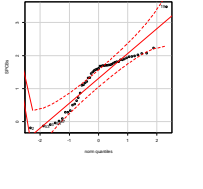
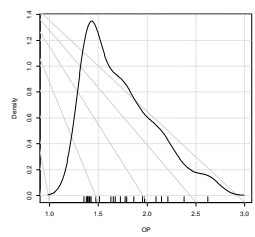
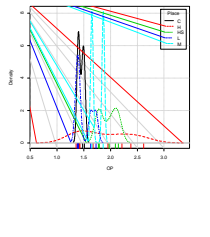
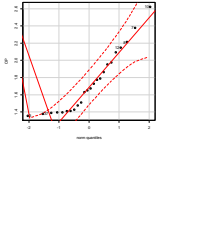
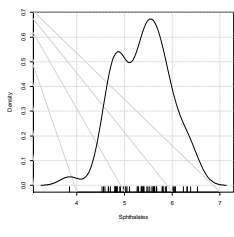
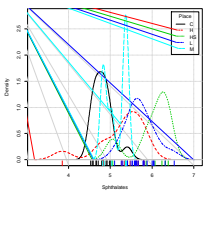
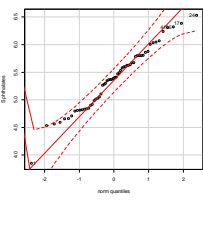
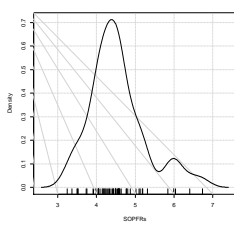
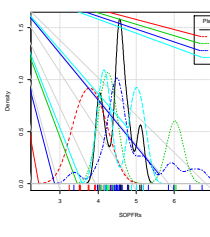
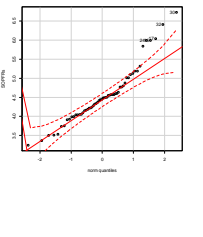
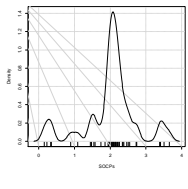
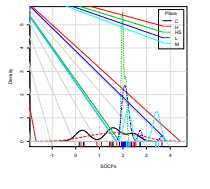
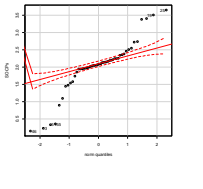
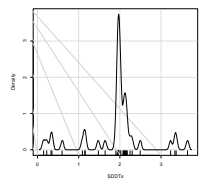
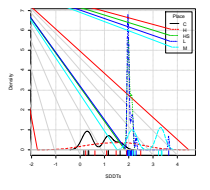
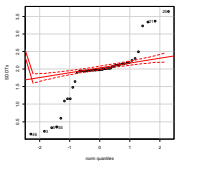
Analysis was performed by an Agilent 7890A GC system (Agilent, Palo Alto, USA) coupled to a 7000A triple quadrupole (QqQ) MS detector (Agilent, Palo Alto, USA). To avoid carry over effects, the GC-MS/MS equipment was washed out with hexane injection after each five sample set along the sequence. In case the blanks had high levels of noise a stronger solvent such as AcO or isooctane was used. Agilent MassHunter Quantitative Analysis software was used to quantify target compounds.

2. R commander analysis.

1. Normality test
 - 1.1 Density estimations
 - 1.2 Q-Q plots.
 - 1.3 Kolmogorov-Smirnov and Saphiro-Wilk (without and with groups).
2. One-way ANOVA.
 - 2.1 Without grouping.
 - 2.2 Tukey contrasts.
 - 2.3 95% confidence interval graphs.

Table SI.2.1.

Compound	Density plot	Density plot (groups)	Q-Q plot
BPA			
Nicotine			

ΣPAHs			
ΣPCBs			
OP			
ΣPhthalates			
ΣOPFRs			
ΣOCPs			
ΣDDTs			









Compound	n	p-value (95% confidence)	Normal	If NO, group signification? ¹
BPA	58	0.201	Yes	-
Nicotine	24	0.1316 / 0.4714	Yes	-
ΣPAHs	58	0.05748	Yes	-
ΣPCBs	51	0.0004144 / 0.0005306	No / No	All normal / M
PCB28	32	0.07816 / 0.01426	Yes / No	- / ²
PCB52	41	1.034e-10 / 0.000004038	No / No	² / M
PCB101	42	0.1705 / 0.007263	Yes / No	- / M
PCB118	33	3.119e-15/0.000001643	No / No	² / ²
OP	24	0.1626 / 0.01571	Yes / No	- / ²
ΣPhthalates	58	0.6285	Yes	-
ΣOPFRs	58	0.001247 / 0.002819	No / No	HS, L / HS, L
TCEP	58	0.003467 / 0.0000201	No / No	C / All normal
TDCPP	58	0.06089 / 0.03026	Yes / No	- / H
TPhP	58	0.1846 / 0.5302	Yes / Yes	-
TBOEP	58	0.006015 / 0.003637	No / No	L / All normal
EHDPhP	58	0.7222 / 0.775	Yes / Yes	-
TEHP	58	0.02956 / 0.1958	No / Yes	HS, L / -
O,o,o	54	0.06103 / 0.0009494	Yes / No	- / C
O,m,p	55	0.01295 / 0.000003948	No / No	C / C
P,p,p	54	0.04999 / 0.0001817	No / No	C, HS / C, HS
ΣOCPs	50	0.000002518 / 0.0002757	No / No	L / L, M
Chlorpyrifos	15	0.1238 / 0.04153	Yes / No	- / ²
ΣDDTs	46	3.624e-10	No	
2,4'-DDE	7	0.2042	Yes	-
4,4'-DDE	16	0.0361 / 0.02225	No / No	² / ²
2,4'-DDD	34	0.00000008767/0.00000007975	No / No	² / L
2,4'-DDT + 4,4'-DDD	37	0.0000004717/0.000000658	No / No	² / ²
4,4'-DDT	41	0.0000007639 / 0.000002666	No / No	² / L

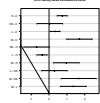
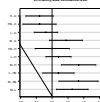
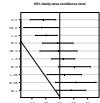
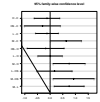
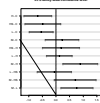
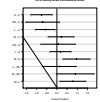
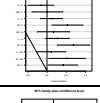
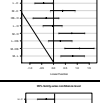
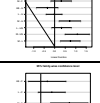
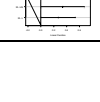
Table SI.2.2. Normality tests for selected compounds. Lilliefors (Kolmogorov-Smirnov, n>50) / Saphiro-Wilk (n≤50).













¹Normality tests for groups in order to guarantee normality behavior of each one of them to later perform Tukey contrasts.













²When magnitude of *n* does not allow performing statistical test.








Table SI.1. One-way ANOVA and multiple comparisons of means (Tukey contrasts, marked if significant) for selected compounds. Plots for the confidence intervals for pairwise differences are included.

Compound	F value, Pr(>F)	H-C	HS-C	L-C	M-C	HS-H	L-H	M-H	L-HS	M-HS	M-L	Confidence intervals for pairwise differences
BPA	32.01, 1.44e-13	x	x	x	x	x	x	X				
Nicotine	21.22, 0.00000908	x		x			x					
ΣPAHs	6.4, 0.000281		x	X						x	x	
Naphthalene	2.227, 0.0849			x								
Acenaphthene	19.67, 0.0000000487		x		x	x	x	x	x		x	
Acenaphthylene	3.022, 0.0711											
Fluorene	3.539, 0.0153										x	
Phenanthrene	5.79, 0.000609			x				x		x	x	

Anthracene	20.51, 0.0000000185	x		x	x	x	x	x		x	X	
Fluoranthene	5.945, 0.000499	x						x		x	x	
Pyrene	5.502, 0.000925	x	x	x				x				
1,2-benzanthracene	3.998, 0.00715				x			x		x	x	
Chrysene	6.875, 0.000166	x		x				x		x	x	
Benzo(b)	7.58, 0.0000979	x		x				x		x	x	
Benzo(k)	5.754, 0.000638				x			x		x	x	
Benzo(a)	9.027, 0.0000129		x	x				x		x	x	
Indeno	10.26, 0.00000335	x	x	x				x		x	x	
Dibenz	5.616, 0.00255				x					x	x	

Benzo(g,h,i)	18.56, 0.00000000137	x	x	x			x	x	x	x	x	
ΣPCBs	22.16, 3.01e-10		x	x	x	x	x	X				
PCB28	3.389, 0.0227			x			x					
PCB52	45.13, 1.51e-13		x	x	x	x	x	x	x			
PCB101	6.926, 0.000288		x	x	x	x		x	x			
PCB118	6.053, 0.00122		x		x	x	x	x				
OP	2.507, 0.0764											
ΣPhthalates	16.01, 0.0000000119	x	x	x		x	x			x	x	
DMP	4.073, 0.00602							x		x	X	
DEP	3.203, 0.02									x	x	
DiBP	5.585, 0.000793			x			x					
DBP	6.551, 0.000232		x	x			x					

BBzP	4.234, 0.00478			x		x	x						
DEHP	14.37, 0.0000000522	x	x	x		x	x			x	X		
ΣOPFRs	5.355, 0.00107	x				x	X						
TCEP	4.378, 0.00393	x		x									
TDCPP	12.15, 0.000000445	x	x	x				x					
TPhP	10.29, 0.00000307	x	x			x	x	x					
TBOEP	5.429, 0.000972			x		x	x						
EHDPhP	7.98, 0.0000411			x		x	x						
TEHP	11.96, 0.000000536			x	x	x	x	x					
O,o,o	3.011, 0.0268	x					x						
O,m,p	2.809, 0.0352	x											
P,p,p	3.548, 0.0128					x	x						

ΣOCPs	7.057, 0.000169			x	x		x	X				
Chlorpyrifos	0.794, 0.522											
ΣDDTs	13.43, 0.000000444		x	x	x		x	x				
2,4'-DDE	0.346, 0.727											
4,4'-DDE	16.52, 0.000147			x	x		x	X				
2,4'-DDD	2.637, 0.0677									x		
2,4'-DDT + 4,4'- DDD	4.174, 0.00784				x			x		x	X	
4,4'-DDT	7.614, 0.000149			x	x			x		x	x	

3.4. Artículo 3.

Organic pollutants in indoor dust from Ecuadorian Amazonia areas affected by oil extractivism.

Miguel Velázquez Gómez, Silvia Lacorte.



Organic pollutants in indoor dust from Ecuadorian Amazonia areas affected by oil extractivism

M. Velázquez-Gómez, S. Lacorte*

Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, C/Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain.

Correspondence: Silvia Lacorte, Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, C/Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, Spain.

E-mail: slbqam@cid.csic.es

Telephone: +34 934006133

Abstract

Fifty-five household dust samples collected within six settlements surrounding petrochemical complexes along the Ecuadorian Amazonia were analysed to evaluate the occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), phthalates, alkylphenols (APs), bisphenol A (BPA), nicotine, organophosphorus flame retardants (OPFRs), polychlorinated biphenyls (PCBs), legacy organochlorine pesticides (OCs) and organophosphorus pesticides. Studied areas are affected by smokestacks emissions and oil spilling coming from extractivist operations and pesticides used in agriculture. Median Σ PAHs values ranged from 739 to 1,182 ng g^{-1} with a common origin for each individual PAH ($p < 0.05$) and up to 78% of the PAH dust concentrations were associated to petrogenic activities from crude oil extraction, according to diagnostic ratios. Σ PAHs and toxic equivalents based on benzo[*a*]pyrene concentration ($\Sigma\text{TEQ}_{\text{BaP}}$, ng g^{-1}) suggested similar toxicities among the different areas. At last, individual lifetime cancer risk ($\text{ILCR}_{\text{dust}}$) was calculated for ingestion, dermal contact and inhalation exposure routes and a non-acceptable total carcinogenic risk of up to 10^{-4} was found for newborns from 0 to 3 years-old in Pimampiro area. Plasticizers and OPFR were present in dust at maximum concentrations of 1,096,014 ng g^{-1} (DEHP), 53,000 ng g^{-1} (DBP), 10,000 ng g^{-1} (BPA), 4,000 ng g^{-1} (TBOEP), 7,000 ng g^{-1} (TPhP). Dust from Ecuadorian houses had high levels of legacy and modern pesticides such as chlorpyrifos (44,176 ng g^{-1}), 4,4'-DDT (12,958 ng g^{-1}), malathion (34,748 ng g^{-1}), $\alpha+\beta$ -endosulfan (10,660 ng g^{-1}) attributed to inappropriate use and storage of the pesticides. Finally, nicotine was seldom detected (79 ng g^{-1}). The sources and risks of these compounds are discussed based on the concentrations detected and human exposure based on the activities carried out in the study areas.

Keywords: Indoor dust; organic pollutants; oil extractivism; human exposure; cancer risk;

1. Introduction

For thousands of years human beings and their activities have increasingly changed and shaped the land where they live. The greater the development, the larger the impact [195]. Resource exploitation from land, such as oil and metal extractivism and intense agriculture change habitats and culture [196] and produce environmental deterioration (loss of habitat and biodiversity, soil degeneration, pollution) and chemical contamination [197, 198]. Often these activities are linked to social inequality [199] and end up with adverse health effects in people living in areas with high anthropogenic impact [5] (SI additional reference 1).

The Ecuadorian Amazonia is a region placed in the eastern region of Ecuador and in the last decades has undergone a severe alteration of its territory. After fifty years of oil extractivism operations by foreign (USA's "Texaco", China's "CNPC") and national companies ("Petroamazonas EP"), this land is nowadays suffering a chronic process of environmental contamination and deforestation with its inherent social catastrophe [200, 201]. The main economic activities are extractivism-related employment (from operators to security forces) which is accompanied by traditional agriculture within plots of land. The intensive use and abuse of the land results in the widespread discharge of pollutants (pesticides, oil-extraction originated substances and combustion byproducts) to the atmosphere, soils and fresh water bodies [197, 202]. Specifically, oil operations have been previously reported to be an important source of PAHs contamination to the atmosphere affecting rural areas near the extraction plants [124].

Regarding water contamination by PAHs, in September 2007 the Central University of Ecuador carried out an exhaustive environmental monitoring of the north region of petroproduction in Ecuador, including Lago Agrio and Libertador camps (SI additional reference 2). The monitored stations comprise Pichincha, Secoya, Sucumbíos, Shuara, Shushuqui, Tetete, Tapi and Frontera, most of them included in the present work. None of them obeyed the Ecuadorian Environmental Regulations for Hydrocarbon Operations (RAHOE, Executive decree 1215) and ΣPAHs levels in different potable water sources were near $0.400 \mu\text{g L}^{-1}$. In 2010, 24 tap water samples from Pacayacu parish (Sucumbíos) were collected near different sources of pollution potentially hazardous to human health and analysed by the Study Center and Social Consultancy on Health (LIAP-CEAS) (SI additional reference 3). Benzo[*g,h,i*]perylene and indeno[1,2,3-

cd]pyrene were detected at maximum concentrations of 0.217 and 0.303 $\mu\text{g L}^{-1}$, and between 70 and 96% of the ΣPAHs values in samples were over the US EPA, OMS and TULAS maximum values (0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0.01 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively) established for PAHs in consumption waterⁱ (web reference). Between 2016 and 2017 water for consumption was studied in 92 houses in the provinces of Orellana and Sucumbíos by the San Francisco University (Quito, Ecuador) (SI additional reference 4). Phenanthrene was found at 0.975 $\mu\text{g L}^{-1}$, which is almost 10 times higher than the EU limit for this compound isomer (anthracene, 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$, Directive 39/2013/EU)ⁱⁱ (web reference).

This area affected by oil extraction has health impacts. Documentary evidence of a high incidence has been supplied by local studies which report chronic and acute diseases related to skin, digestive, circulatory, respiratory, reproductive and nervous systems, allergies, bones, muscles, inner ear, nose, throat, kidneys and urinary tract, eyes, heart, disabilities, cancer and unintentional abortions. In particular, in a previous study carried out by Clínica Ambiental (SI additional reference 5) cancer incidence in Campo Libertador (Northeastern Amazonia) has been found to be several times higher than the average national incidence and according to data from the National Registry of Tumours [203] uterus cancer presented a ten times higher age-standarised rate (ASR) per 100,000 people value than the IARC ASR calculated for Ecuador and similar differences occurred for skin melanoma, liver, lung, colon, pancreas and bone (SI additional reference 5). Table SI.1 contains the age-standarised rate (ASR) per 100,000 people for different cancer types along the five continents in the 2003-2007 period [204] and reflect the high cancer incidence in this area of Ecuador.

In the last years, indoor settled dust has emerged as an useful matrix to evaluate human exposure to contaminants [205]. This matrix is composed of organic matter (dead skin cells, microorganisms, arachnids and their feces...) and mineral components such as ashes and fine sand grains[206]. Organic pollutants adsorb to dust particles and are easily incorporated to the human body through ingestion, dermal adsorption and inhalation and affect human health [5].

In this study, a dust sampling campaign along a broad area of the Ecuadorian Amazonia affected by oil-extractivism was carried out. The main objective was to use

dust to assess the contamination level, sources of pollution and risks of several organic pollutants associated to petrochemical industry, to agricultural practices and to domestic activities associated with the habits of the population in this area. Related to oil operations, 16 PAH US-EPA were studied to assess whether PAHs emissions from oil extraction processes were a potential source of pollution [53] and could induce health risk based on the calculation of toxic equivalent concentrations (TEQs) and individual lifetime cancer risk (ILCR). Organophosphorus flame retardants (OPFRs) and plasticisers are used as additives in domestic and industrial goods such as furniture, paintings, electronics, etc. [207]. Polychlorinated biphenyls (PCBs) are additives in transformer oils. Both legacy and modern pesticides used in agriculture were considered relevant to evaluate the occurrence as the area holds important agriculture for subsistence and exportation [35]. Finally, nicotine was also analyzed as it is a marker of smoking habit. Statistical analysis was performed to determine differences among areas. Overall, this study demonstrates the use of house dust to discuss the occurrence and risk of contaminants in inhabitants dwelling in an area highly altered by human activities.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

Standards of the studied contaminants are presented at the supplementary information section (*Chemicals and reagents*) with their acronyms and include 16 priority PAH pollutants classified by EPA, 9 plasticisers, 9 OPFRs, 14 organochlorine and 3 organophosphorus pesticides, 7 PCBs and nicotine. They were prepared at 1,000, 100 and 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ in isooctane from their commercial presentation.

2.2. Study area, sampling and analysis

The sample area include seven communities affected by oil extractivism along the Ecuadorian Amazonia and from north to south they are: Shushuqui (n=10), Secoya-Shuara (n=8), Pichincha (n=9) (all of them in the province of Sucumbíos), Pimampiro (n=11), San Carlos (n=7), Sacha (n=8) (province of Orellana) and 2 samples in Villano (near La Independencia, province of Pastaza) (figure 1). Each sampling point was GPS-referred to its closest pollution source related to oil industry, such as gas burners or non isolated waste basins (table SI.2). The average distance to these smokestacks is usually less than 100 meters and neighbours usually report strong air odours, coloured and oily

tap and surface waters and deposition of oil microdrops occasionally expelled from the chimneys by changes of pressure (SI additional reference 5). In addition, satellite images containing the sampling points and pollutant sources are included in figure SI.1. The complexity of the road infrastructure and therefore the traffic volume can be deduced from these images, for example, Pichincha, Secoya-Shuara, San Carlos and Sacha present a sparse petrochemical infrastructure.

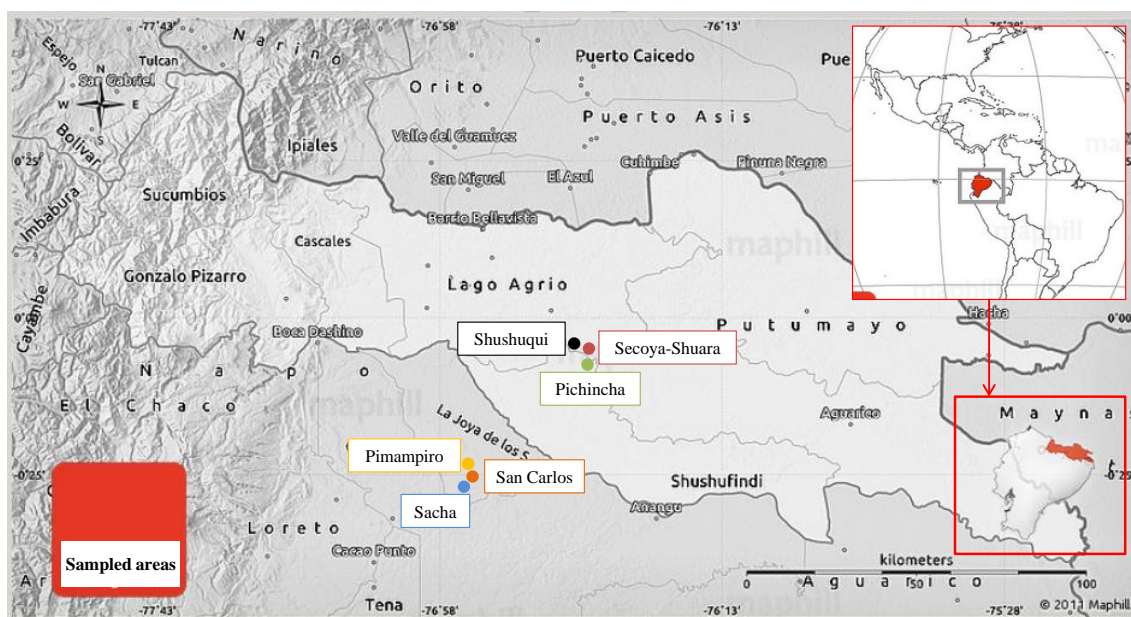


Figure 1. Sampling map of the north-east part of the Equadorian Amazonia.

Indoor dust samples were collected in the dry season (from 21st to 30th August 2017) following the protocol detailed in previous studies [207]. Briefly, floors and shelves were swept with a brush and comprised also those spaces between floorboards and under furniture such as beds and wardrobes (average area of 30 m², 15 minutes). Due to the features of the sampled houses –single ground, floor house made of wood, no closure systems for windows and therefore no isolation between outdoor and indoor environments- both indoor and outdoor settled dust could be considered as one since the absence of windows facilitate its transport in both directions. Collected samples presented a fine sand-rich composition with dusty appearance. Masks and gloves for protection of nose, mouth and hands were used. After dust collection, samples were wrapped and preserved in aluminium foil properly sealed and labeled. They were

transported by plane inside a polystyrene cool-box and once in the laboratory sieved through a 500 and 125 μm mesh and preserved at 2-4°C within an aluminium foil-covered glass vial. Chemical analysis was performed following a previous method developed in our laboratory based in ultrasound assisted extraction method with Florisil cleaning-up and gas chromatography with electronic impact ionization coupled to tandem mass spectrometry (GC-EI-MS/MS) analysis which showed to be effective, reproducible and sensitive [208].

2.3. Statistical information

Total load of pollutants and descriptive statistics of each family of pollutants were employed to determine and compare the dust levels and patterns in each zone and with previous studies. A MANOVA/ANOVA test was done to compare multivariate/univariate sample means of each compound and evaluate significant differences among and within areas. Then, an analogous calculus was performed for PAHs (section 3.1).

2.4. Sources of pollution, equivalent toxicity, human exposure and health risk assessment associated to PAHs

The assessment of the sources of pollution and impacts of PAHs associated to petrochemical industry were a main objective of this study and emphasis was given to determine the levels and risks to the population. Potential sources of PAHs were evaluated through PAHs composition profiles and ratio diagnosis analysis, which allowed distinguishing the main sources of PAHs.

The toxicity of PAHs was first evaluated through toxic equivalence factors for PAHs (TEFs, equation 1, table SI.3) which are used to calculate the benzo[*a*]pyrene related toxic equivalent concentration ($\sum\text{TEQ}_{\text{BaP}}$, ng g^{-1}) from individual total PAH concentrations (C_i , ng g^{-1}) in each sample and zone.

$$\sum\text{TEQ}_{\text{BaP}} = \sum C_i \cdot \text{TEF}_i \quad (\text{eq. 1})$$

TEFs rank the potential carcinogenic behavior for each PAH comparing to that of benzo[*a*]pyrene, based on *in vivo* and *in vitro* studies [209]. In other words, the total TEQ_{BaP} calculated represents the total PAH concentration in terms of toxicity as if

benzo[*a*]pyrene was the only PAH in the mix. The higher occurrence of these compounds (total PAHs) has shown to be related with a higher equivalent toxicity (total TEQ_{BaP}) [209]. Considering the levels of the 16 PAHs in all studied samples, Spearman correlation tests (*R-3.4.4* software) were performed to evaluate association among the individual PAHs as well as ΣPAHs and ΣTEQ_{BaP}.

Further, a cancer risk evaluation was made based on the daily intake of the contaminants for different age groups [210] through different pathways of exposure to dust (equations below modified from Škrbić et al. (2019) [192] keeping the consistence of units to be able to compare with previous studies). This theoretical health risk assessment expressed as *individual lifetime cancer risk* (equations 2, 3 and 4, ILCR) for dust non-dietary ingestion and dermal exposure was calculated by adding the two ILCR values and compared with other studies. Inhalation was not assessed as particle size selected through sieving (<125 μm) does not reach the lower respiratory tract and therefore the so calculated concentrations would not be representative [26].

$$ILCR_{ingestion} = \frac{C \cdot (CSF_{ingestion} \cdot \sqrt[3]{BW/70}) \cdot DI_{ingestion} \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot 10^9} \quad (\text{eq. 2})$$

$$ILCR_{dermal} = \frac{C \cdot (CSF_{dermal} \cdot \sqrt[3]{BW/70}) \cdot SA \cdot AF \cdot ABS \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot PEF} \quad (\text{eq. 3})$$

Where:

- C is the mean concentration of ΣPAHs in each area expressed as ΣTEQ_{BaP} (ng g⁻¹)
- CSF is the Cancer Slope Factor for benzo[*a*]pyrene and estimates the probability of carcinogenic response per ingested unit of benzo[*a*]pyrene over the lifetime and its values for ingestion, inhalation and dermal contact are 7.3, 3.85 and 25 kg day mg⁻¹, respectively [192].
- DI is the daily intake ratio (mg day⁻¹ and m³ day⁻¹ for ingestion and inhalation, respectively) based on previous human exposure assessment studies [192]
- EF is the exposure frequency (considering 350 days year⁻¹ as there may be days away from the exposure influence area such as holidays)
- ED is the exposure duration (years)
- SA is the dermal exposure area (cm² day⁻¹)
- AF is the dermal adherence factor (mg cm⁻²)

- ABS is the dermal absorption fraction (unitless)
- BW is the body weight (kg) attending to the age group
- AT is the average exposure time (days, it is calculated as $AT=365 \cdot ED$) [211];
- PEF is the particle emission factor ($m^3 \text{ kg}^{-1}$).

It must be noticed that the 10^{-9} factor has been included for units conversion purpose.

Table 1 containing the selected values for each term is showed below.

Table 1. Exposure scenario for health risk assessment.

Age group (years)	Weight (kg)	Ingestion daily intake (mg day^{-1}) ^a	Exposure duration (years)	Dermal exposure area ($\text{cm}^2 \text{ day}^{-1}$) ^b	Dermal adherence factor (mg cm^{-2}) ^b	Dermal absorption fraction ($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$) ^b	Particle emission factor ($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$) ^b
[Birth.3)	8.8	200	0.5	2800	0.2	0.13	$1.36 \cdot 10^9$
[3.5)	14.5	200	3.5	2800	0.2	0.13	$1.36 \cdot 10^9$
[5.16)	43	200	11	2800	0.2	0.13	$1.36 \cdot 10^9$
[16.31)	65	100	23.5	5700	0.07	0.13	$1.36 \cdot 10^9$
[31.51)	71.2	100	41	5700	0.07	0.13	$1.36 \cdot 10^9$
[51.81]	70	100	66	5700	0.07	0.13	$1.36 \cdot 10^9$

^aHigh exposure scenario daily intake ratio [192, 212]. Daily intake values are based on the Risk Assessment Guidance of the US-EPA [213].

^bŠkrbić et al. (2019) [192]

3. Results and discussion

Since the main interest of this work was to study the activity-effect relationship associated to oil industry and agriculture, results are discussed in the following sections according to these activities and chemical families. Total load of pollutants in dust is shown in Figure 2. Tables SI.4 contain raw information about the encountered concentrations of the target analytes (ng g^{-1}). Plasticisers were the most frequently family and detected at the highest levels, being DEHP and BPA ubiquitous (100% frequency detection). Their contribution represented more than 95% of the total load of pollutants in almost every sample and site. For example, DEHP median levels ranged from 94,650 (Villano) to 361,897 ng g^{-1} (Shushuqui) and BPA median concentrations varied from 233 (Pichincha) to 1,885 ng g^{-1} (San Carlos). OPFRs were also found at concentrations ranging from 37.0 (Sacha) to 7,649 ng g^{-1} (Secoya-Shuara). Pesticides such as chlorpyrifos and DDT were also detected with median ranges of 57 (Secoya-Shuara) to 818 ng g^{-1} (Pimampiro) and 88 (Villano) to 870 ng g^{-1} (San Carlos), even though maxima values in specially contaminated places reach values two order of magnitude higher. PAHs levels showed the highest variability and were detected within the medians range of 739 ng g^{-1} (Sacha) and 1,182 ng g^{-1} (Villano), similar to other industrial contaminated rural areas (figure 3).

A multivariate analysis of means (MANOVA) containing all compounds (PAHs, plasticisers, OPFRs, pesticides, nicotine) revealed no significant differences ($\alpha = 0.05$) among zones and only four compounds presented a differential behavior: benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, 2,4'-DDT+4,4'-DDD and NP (p-values of 0.0514, $1.323 \cdot 10^{-5}$, 0.02899 and 0.02193, respectively). An univariate ANOVA also showed no significant differences ($\alpha = 0.05$) and only anthracene, pyrene and benzo[*a*]pyrene in addition to benzo[*b*]fluoranthene and benzo[*k*]fluoranthene had significant differences.

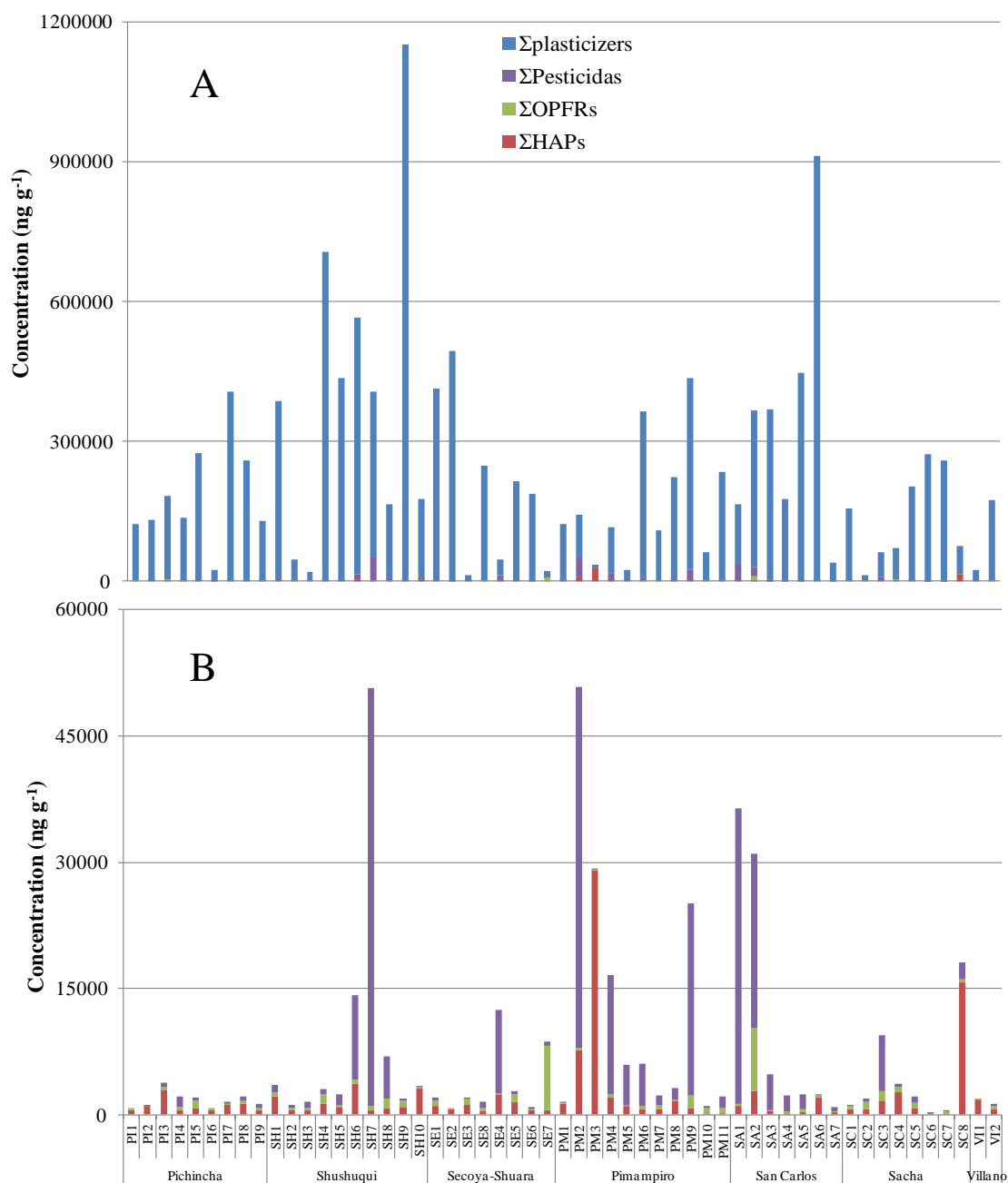


Figure 2. Total load of pollutants by chemical families with (A) and without (B) contribution of plasticisers.

3.1. Oil extractivism and PAHs

Descriptive statistics (median, minimum and maximum values (ng g⁻¹), standard deviation and frequency of detection) for the 16 PAHs at each sampled zone are shown in table 2. ΣPAHs ranged from 130 ng g⁻¹ (Sacha) to 29,189 ng g⁻¹ (Pimampiro) with

median values near 1,000 ng g⁻¹ (table 2). ΣPAHs were higher than those from residential areas from various countries (Figure 3, [212]) but lower than impacted areas in Rio Grande do Sul (Brazil) affected by wood treatment plant or in Kentucky (KY, USA) affected by a nearby airport.

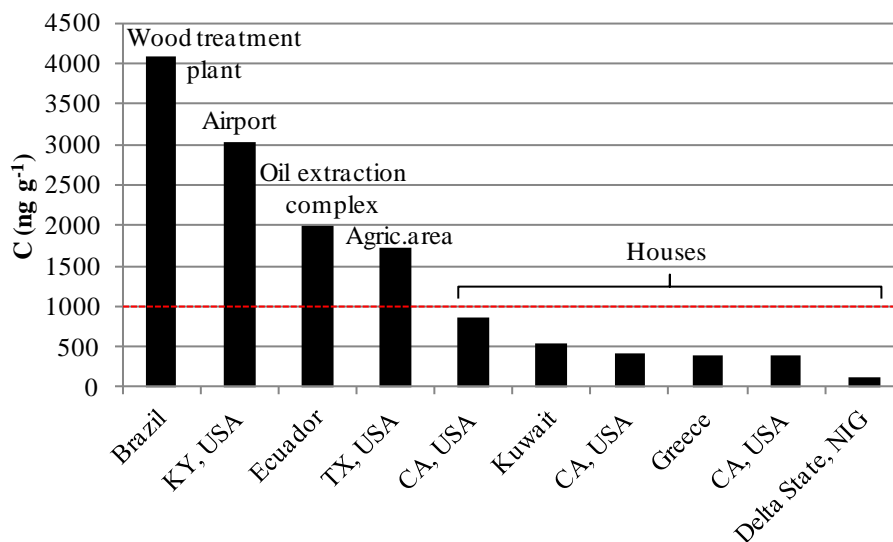


Figure 3. Reported concentrations of ΣPAHs in indoor dust from several countries. Data from Ma et al. (2015) [212].

There is still a lack of studies establishing the criteria to evaluate the permissive and tolerable levels of PAHs contamination in indoor dust. Here, dust was composed of fine sand from the outside environment, and therefore, PAH levels in dust were estimated equal to those found in soil, as other authors have reported [214] considering atmospheric deposition as the main PAHs source [215]. In this sense, according to Maliszewska-Kordybach criteria, ΣPAHs concentrations over 1,000 ng g⁻¹ are heavily contaminated, concentrations below this value to 600 and 200 ng g⁻¹ are signal of moderate and weak contamination, respectively, and below 200 ng g⁻¹ contamination is not relevant [216]. Consequently, it can be affirmed that 91% of the studied samples are contaminated or heavily contaminated, as their total PAHs concentrations exceeded 600 and 1,000 ng g⁻¹.

3.1.1. Potential sources: correlation analysis, PAHs profiles and diagnostic ratios

Figure SI.2 contains the load of individual PAHs (ng g^{-1}). High standard deviation values may suggest different accumulation conditions within the house and upwind or downwind propagation or different fuel moisture inside the smokestacks [217] as well as their distances to the sampled houses. A negative association ($R^2 = 0.5752$) between mean Σ PAHs and the average distance (m) to each smokestacks, show higher PAHs contamination when the distance to the source is shorter (figure SI.3). Pichincha was considered as an outlier as contained low concentration of low molecular weight PAHs (LMW, associated to petroleum production), and indicate a PAHs source different from oil production. The same correlation was obtained by plotting Σ LMW PAHs vs. average distance (m) ($R^2 = 0.5425$), indicating a higher contribution of these PAHs, but not by plotting Σ HMW PAHs (high molecular weight PAHs) vs. average distance (m).

A Spearman correlation test for pairs of individual PAHs and Σ PAHs revealed strong associations among them in Secoya-Shuara, Pimampiro and Sacha (table SI.5). Correlations among individual LMW PAHs and between LMW and HMW PAHs have strong significances in Pichincha (for phenanthrene and pyrene), Shushuqui (for acenaphthene, fluorene, phenanthrene and pyrene), Secoya-Shuara (anthracene, phenanthrene and pyrene), Pimampiro (acenaphthene, fluorene, anthracene, phenanthrene, fluorene and pyrene) and Sacha (acenaphthene, fluorene, phenanthrene and pyrene), and it also can be observed a clear group of strong correlations among individual HMW PAHs.

Low molecular weight PAHs (PAHs with 2-3 rings, LMW) showed a high variability in their concentrations (see CVs in table 2) being acenaphthene, acenaphthylene, naphthalene, fluorene, phenanthrene and anthracene the less correlated compounds. According to literature, this fact can be due to their higher volatility and inherent wider range of air mobility of these LMW PAHs (depending on the season) [212]. In this sense, high temperatures, humidity and intense radiation make the PAHs weakly bind to dust particles and thus they can undergo photochemical degradation. On the contrary, high molecular weight (HMW) PAHs (4-6 rings) presented high positive coefficients, most of them significant at 0.05 significance level (asterisk-marked in table

SI.5) which suggests a common origin. Consistently, some LMW PAHs did not correlate neither with HMW PAHs nor with Σ PAHs (table SI.4). A few negative correlations were mainly observed between LMW and HMW PAHs (see table SI.5), which supports the aforementioned variety of origins. These associations can be further discussed by attending to different origins for the PAHs (table SI.4) through an analysis on PAHs profiles and ratios.

Table 2. Descriptive statistics for PAHs separated by zones of study.

Comp.	Pichincha (n=9)			Shushuquí (n=10)			Secoya-Shuara (n=8)			Pimampiro (n=11)			San Carlos (n=7)			Sacha (n=8)			Villano (n=2)		
	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.
Nap	67	111 (33-245)	76	30	767 (14-1262)	628	38	88 (84-159)	42	9	70 (70-70)	-	43	493 (217-1199)	507	50	550 (251-703)	203	50	201 (201-201)	-
Ace	0	-	-	50	47 (4-551)	235	12	30 (30-30)	-	36	206 (8-3052)	1467	43	30 (30-253)	129	88	60 (13-101)	34	100	42 (8-76)	48
Acy	0	-	-	20	711 (57-1365)	925	50	314 (17-526)	214	45	183 (99-344)	99	14	162 (162-162)	-	25	600 (344-857)	363	50	812 (812-812)	-
Flu	11	17 (17-17)	-	30	65 (16-173)	80	0	-	-	27	424 (27-1474)	748	14	165 (165-165)	-	50	48 (13-111)	47	50	32 (32-32)	-
Phe	78	48 (8-235)	78	100	32 (11-388)	150	38	121 (27-138)	60	64	52 (23-4338)	1724	43	97 (4-913)	500	50	139 (13-582)	254	100	14 (7-20)	9
Ant	100	34 (31-62)	11	90	62 (24-89)	22	75	23 (21-32)	4	54	38 (22-343)	130	14	32 (32-32)	-	25	16 (15-16)	0	0	-	-
Flt	67	45 (17-228)	81	100	66 (11-176)	49	75	28 (14-268)	100	73	79 (9-3575)	1227	28	42 (31-54)	16	38	70 (60-138)	43	50	91 (91-91)	-
Pyr	78	173 (6-289)	125	100	69 (9-222)	75	75	73 (9-233)	88	64	144 (10-17476)	6469	28	123 (14-232)	154	38	93 (26-134)	55	50	812 (812-812)	-
B(a)A	89	7 (5-217)	73	90	29 (6-108)	32	62	24 (5-163)	67	82	27 (5-2315)	754	71	17 (7-108)	43	62	20 (5-60)	26	50	5 (5-5)	-
Cry	67	38 (7-291)	118	90	60 (15-629)	191	62	43 (10-321)	131	91	43 (7-1914)	674	57	105 (39-534)	231	75	68 (5-182)	77	50	5 (5-5)	-
B(b)F	100	127 (120-414)	95	100	126 (98-188)	28	100	86 (78-357)	99	100	93 (60-286)	90	100	69 (61-94)	13	100	66 (61-145)	30	50	63 (63-63)	-
B(k)F	100	90 (88-189)	33	100	89 (62-108)	15	100	61 (58-147)	32	100	61 (44-128)	24	100	46 (44-51)	3	100	46 (44-73)	10	50	46 (46-46)	-
B(a)P	100	97 (93-317)	73	100	105 (93-131)	12	88	96 (92-218)	49	100	97 (43-714)	191	100	47 (44-70)	9	88	46 (45-97)	19	50	44 (44-44)	-
IP	100	59 (55-206)	50	90	126 (110-145)	12	75	118 (110-284)	78	73	140 (111-527)	139	71	115 (111-119)	3	88	113 (110-172)	22	50	110 (110-110)	-
DB(ah)A	44	122 (121-153)	15	50	125 (123-130)	3	50	146 (123-172)	26	64	131 (121-149)	11	28	122 (121-123)	2	38	125 (122-146)	13	0	-	-
B(ghi)P	100	41 (35-195)	52	100	48 (31-88)	20	88	30 (24-255)	92	100	64 (10-4821)	1436	100	17 (11-32)	7	100	18 (11-157)	50	100	13 (12-14)	1
ΣPAHs	-	818 (507-3188)	857	-	1007 (540-3841)	1216	-	834 (468-2432)	678	-	1045 (161-29189)	9483	-	1003 (160-3313)	1109	-	739 (130-2771)	970	-	1182 (607-1757)	813

Concerning potential sources, LMW PAHs have been reported to be predominant in places with petrogenic sources such as petrochemical engineering plants while HMW PAHs predominated where pyrogenic activities are common [218]. Figure SI.4. shows the different PAHs profiles (%) based on median values in each sampled area. Villano was excluded from the analysis since its n=2 samples were not representative for this general picture. Sacha, San Carlos, Secoya-Shuara, Shushuqui and Pimampiro presented higher percentages of individual LMW PAHs emissions due to petrogenic sources attending to the ratio LMW/HMW (table 3, figure SI.5). Contrarily, Pichincha and Secoya-Shuara, have a higher contribution of HMWs PAHs mainly produced by liquid fossil fuel combustions and correspond to the complex industrial infrastructure with a high road traffic and a lower smokestack activity compared to the other areas.

In addition to this profile analysis, other diagnostic ratios of PAHs were employed to discriminate between petrogenic and pyrogenic sources. Four different ratios were used to separate and characterize several potential sources of PAHs: LMW/HMW [219], ANT/(ANT+PHE), FLA/(FLA+PYR), BaA/(BaA+CHR) and IND/(IND+BghiP) [220]. FLA/(FLA+PYR) and IND/(IND+BghiP) are considered more conservative than ANT/(ANT+PHE) and BaA/(BaA+CHR) as anthracene and phenanthrene are more photodegradable [28]. The different interpretations for the ratios are indicated in table 3.

Table 3. Ratio interpretations [28].

Ratio					Source
LMW/HMW	ANT/(ANT+PHE)	FLA/(FLA+PYR)	BaA/(BaA+CHR)	IND/(IND+BghiP)	
$r < 1$	$r < 0.1$	$r < 0.4$	$r < 0.2$	$r < 0.2$	Petroleum or petrogenic
$r > 1$	$r > 0.1$	$0.4 < r < 0.5$	$0.2 < r < 0.35$	$0.2 < r < 0.5$	Liquid fossil fuel combustion
$r > 1$	$r > 0.1$	$r > 0.5$	$r > 0.5$	$r > 0.5$	Biomass and coal combustion

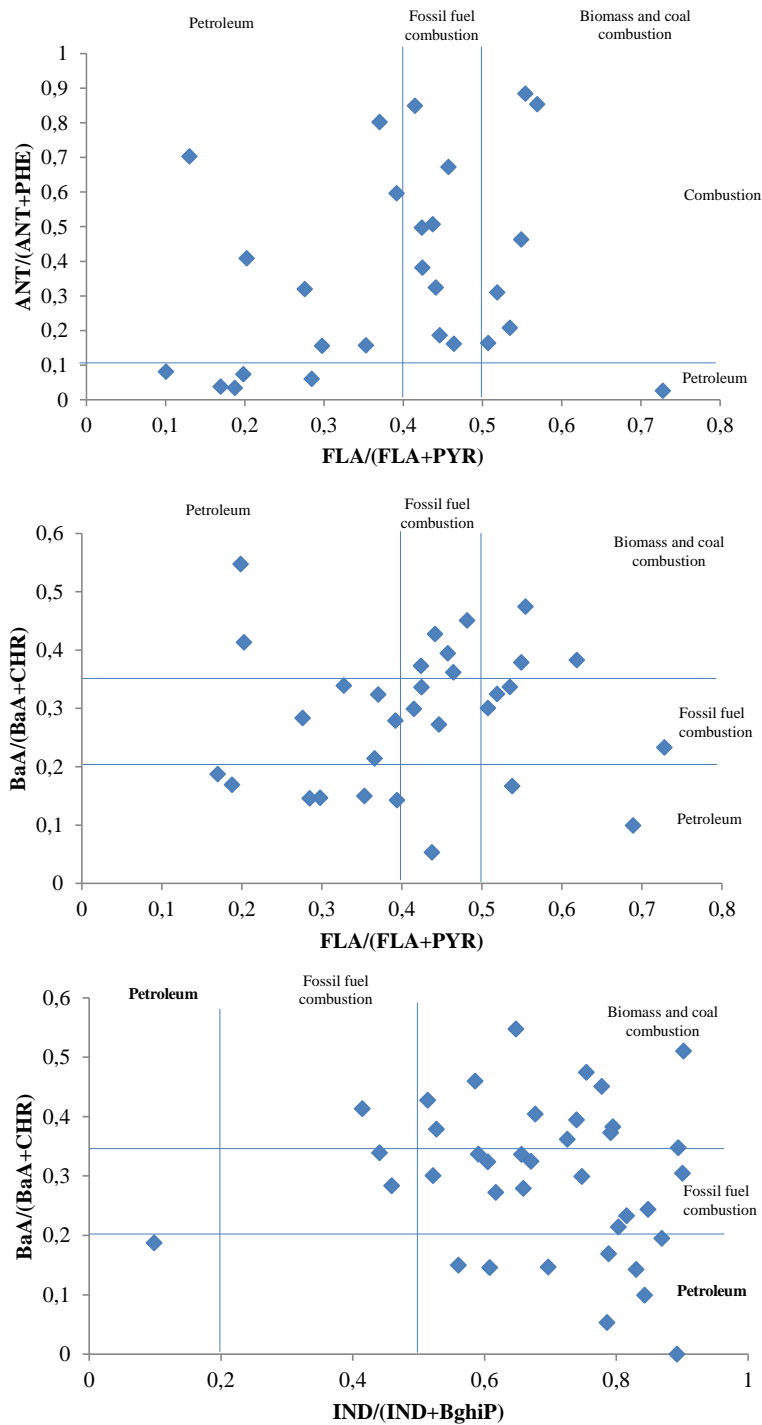


Figure 4. Plots for ratios: $FLA/(FLA+PYR)$ vs. $ANT/(ANT+PHE)$, $FLA/(FLA+PYR)$ vs. $BaA/(BaA+CHR)$ and $IND/(IND+BghiP)$ vs. $BaA/(BaA+CHR)$.

Figure 4 shows the rest of ratios. $FLA/(FLA+PYR)$ vs. $ANT/(ANT+PHE)$ plots indicate 11 samples (44%) are related to a petrogenic origin while 10 (37%) are linked

to a liquid fossil fuel combustion origin. FLA/(FLA+PYR) vs. BaA/(BaA+CHR) plot showed that 16 samples (52%) were related to petroleum sources and 8 (26%) associated to liquid fossil fuel combustion. At last, IND/(IND+BghiP) vs. BaA/(BaA+CHR) plot indicates that 10 samples (26%) were potentially connected to petrogenic sources and 15 (39%) to pyrogenic sources related to liquid fossil fuel combustion. Altogether, these results show a large percentage of the total PAHs emissions as human-related, being the petrogenic sources an important origin for four of the five ratios tested.

3.1.2. Equivalent toxicity, human exposure and health risk assessment.

The TEQ_{BaP} toxicity values at each sampling site, excepting Villano (table SI.6), were higher than those TEQ_{SBaP} reported by Amjadian et al. (2018) whose maximum was found at 246.92 ng g⁻¹ in an industrial zone in the Northern part of Erbil metropolis in the Kurdistan Region of Iraq [131].

The association between individual ΣPAHs and their related TEQ_{BaP} was also evaluated (figure SI.6) and did not differentiate among sampling sites. A 40% of the variability was explained by the regression model which suggests a major toxicity associated to higher concentrations of total PAHs, as previously reported by Wang et al. (2017) [209]. Spearman's tests also explain high positive correlation coefficients for this two-variable association between ΣPAHs and TEQ_{BaP}: p values for Pichincha, Shushuqui, Secoya-Shuara, Pimampiro, San Carlos and Sacha were, respectively, 0.9500, 0.6485, 0.6667, 0.9909, 0.7500 and 0.7381, all of them significant at 0.05 significance level (table SI.5).

The health risk assessment was estimated based on ILCR values obtained for non-dietary ingestion and dermal exposure as well as total cancer risk (sum of the ILCRs from the three exposure routes, figure 5) in table SI.7. As Bulejko et al. pointed out [211], ILCR can be understood as a theoretical measurement of the increased odds of cancer incidence with respect to the average among the general population, and it must be pointed that its calculus is designed as an upper limit of the estimation so the *de facto* value is probably lower [211, 221].

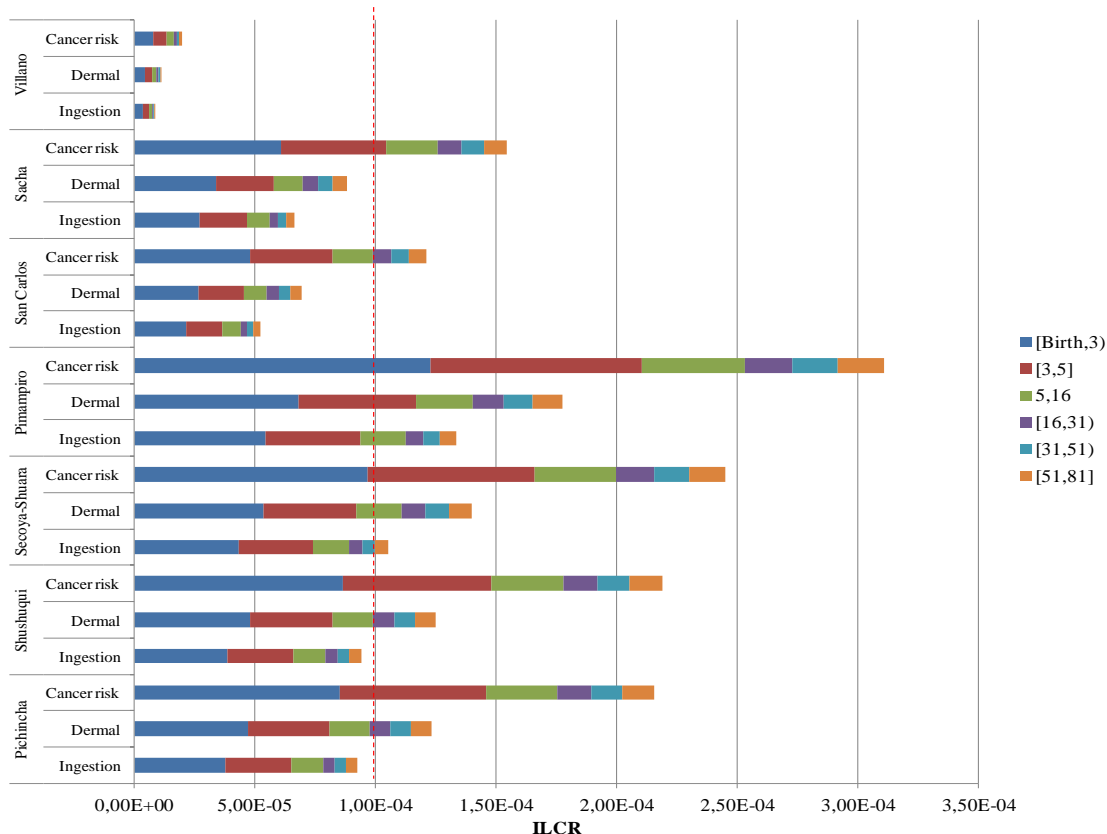


Figure 5. Individual lifetime cancer risk and total cancer risk for the different study areas. ILCR for inhalation does not appear as its magnitude does not allow its view (average of 10^{-10}).

Pimampiro, Secoya-Shuara, Shushuqui and Pichincha have the greatest values of ILCRs which coincide with their closeness to a greater number of smokestacks and waste pools (see table SI.2). Almost all ILCR values are one order of magnitude larger for toddlers and children till sixteen years-old than for the rest of age groups (figure 5, table SI.7). This is mainly due to the higher daily intake rate through ingestion [192, 207], which makes them the most vulnerable and potentially endangered age group. A direct relationship can be observed by comparing maximum ILCRs with the proximity to the contamination sources: a higher Σ PAHs with a minor distance to the source (figure SI.3) implies more toxicity (figure SI.6, table SI.6) and therefore a larger ILCR value.

According to the definition of *acceptable cancer risk* regarding to cancer incidence in environmental regulation, the *one case in a million people* (10^{-6}) has been considered as a gold standard since 1977, when it was established by the Food and Drug Administration (FDA) [222]. The US Environmental Protection Agency (EPA) also

fixes the reference risk range between 10^{-4} to 10^{-6} for carcinogenic pollutants in drinking water [223], as well as the World Health Organization (WHO), whose guidelines for genotoxic carcinogens in drinking water evaluate an ILCR of 10^{-5} [221]. In this line, and also according to Canadian maximum acceptable level of risk (10^{-5}) [51] all zones (excepting Villano) presented significant values of exposure through ingestion and dermal contact and a non-acceptable total carcinogenic risk for the age groups from 0 to 16 years-old, reaching a value of $1.22 \cdot 10^{-4}$ for newborns (one cancer case per 10,000 people) in Pimampiro (SI.7). With our estimations, 86% were the zones with a high ILCR which could be indicating a severe and chronic contamination scenario affecting human health, thus, with a high potential health risk [192]. ILCR values obtained in this work were compared to previous results of non-dietary ingestion reported in indoor settled dust. The most contaminated place (Pimampiro) was used to compare with other studies in children [51, 224]. Daily intake (DI) was changed from 200 which is a value proposed recently (Bulejko et al., 2016; Škrbić et al., 2019) to 100 and 50 mg day^{-1} (Maertens et al., 2008) to facilitate the comparison among literature in table 4. This 100 mg day^{-1} ingestion rate value is also employed in some recent works assessing exposure through dust ingestion [225].

Table 4. Comparison among several ILCRs calculations for dust non-dietary ingestion.

Ingestion rate = 50 mg day^{-1}			Ingestion rate = 100 mg day^{-1}		
Roberts et al.	Maertens et al.	This study	Roberts et al.	Maertens et al.	This study
$7.8 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$9.77 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$1.95 \cdot 10^{-5}$

Values for toddlers between 3 and 5 years were used as this age group is the most vulnerable to this kind of non-dietary ingestion exposure considering the particle size selected by sieving ($<125 \mu\text{m}$) [12] and their crawling and *hand-to-mouth* behavior [51]. An order of magnitude higher values of ILCR were obtained in Ecuador compared to the results of Maertens et al. (table 4). These increased values may be due to the more affected scenario in the Ecuadorian Amazonia affected by oil extravism while the sampled homes by Maertens et al. in Ottawa belonged to quiet residential and non-industrially affected areas.

3.3 Pesticides and agriculture

East Ecuador is characterized by an intensive agricultural activity with cacao, yucca, corn, avocado and other multiple fruits crops. The use of pesticides and herbicides such as malathion, chlorpyrifos and glyphosate among others is common to obtain high crop yields. Although minorities of farmers are restarting to use traditional and more ecological-friendly solutions²⁵, most commonly farming depends on the use of pesticides, which are frequently stored in the farmer's house. Pesticides application is the main source of exposure due to both inadequate storage and contaminated clothes entering the house. The use of old empty pesticide containers for rainwater collection may be another exposure route. The occurrence of different pesticides reflects their use, as shown in the figure SI.7 and table SI.8. It must be mentioned that Pimampiro and Sacha are closer to spraying zones than the other places.

Chlorpyrifos was by far the most ubiquitous compound (87-100% of frequency) as it is widely used in Ecuador, followed by 4,4'-DDT (67-100%) and malathion (0-75%). The median levels of chlorpyrifos in Ecuadorian houses are of 818 and 711 ng g⁻¹ in Pimampiro and San Carlos, and around 150 ng g⁻¹ for the rest of areas (table SI.8). Samples M17 and M18 presented high levels of chlorpyrifos (8,300 and 44,176 ng g⁻¹, respectively), attributed to the containers stored under the bed of the main room in the houses (as observed during sampling). The median levels are in the same magnitude order than the median value (400 ng g⁻¹) reported by Fenske et al. (2002) in dust from houses near spraying zones in an agricultural community in central Washington State [226] and far above the median value in house dust from urban and farmworker households in California (22 ng g⁻¹) where chlorpyrifos was phase-out for both agricultural and non-agricultural uses in Monterey county (California) between 2001 and 2004 [202]. Indoor dust coming from museums in the urban area of Barcelona reached a median value of 227 ng g⁻¹ [207].

4,4'-DDT (and its isomers and by-products) was detected at a median concentration of 88 (Villano) to 870 ng g⁻¹ (San Carlos) in 67-100% of the houses (table SI.8). The maximum value was of 12,958 ng g⁻¹ in sample M42, followed by M19, M26

²⁵ Some current information about this work is available in the "Wamani reports" from Clinica Ambiental:
http://www.clinicambiental.org/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=21&Itemid=21

and M32 with 4,280, 8,598 and 6,048 ng g⁻¹, respectively. These levels are below the maximum values found by Walker et al. (1999) in house dust from Germany (40,000 ng g⁻¹) [227] and by Martínez-Salinas et al. (2010) in dust samples from Chiapas, Mexico, respectively (26,980 ng g⁻¹) [228]. 2,285 ng g⁻¹ of 4,4'-DDT were found inside museums in a recent study carried out in Barcelona urban area [207]. House dust from Singapore contained a median concentration reaching 11 ng g⁻¹ [147]. In the present case, although DDT banning took place on 1992ⁱⁱⁱ it persists in the soil as demonstrated by analyzing the lifted by wind soil (dust) particles. Another explanation is a, to the best author's knowledge, non-informed use of DDT as insecticide to prevent vector transmitted diseases such as malaria and dengue fever.

Malathion was found in more than 50% of the houses at a range of 97 (Pichincha) and 34,748 ng g⁻¹ (Pimampiro) and M32 had again the maximum levels. Those levels are by far over the maximum concentration of dust from low-income farmworker and urban homes in California (70.8 ng g⁻¹) [202], and in indoor dust collected in libraries in Barcelona (99.0 ng g⁻¹) [207] and in the Lower Yakima Valley of Washington State (100 ng g⁻¹) [229]. This high concentration is attributed to the storing habit of commercial pesticide containers inside the house, normally under the bed, and without any isolation measure.

α and β -endosulfan, forbidden by the Ecuador Government, were mainly detected in Shushuqui, Pimampiro and San Carlos at median concentrations of 511 and 2,167 ng g⁻¹, 135 and 456 ng g⁻¹, and 42 and 277 ng g⁻¹, respectively, and at a maximum values of 1,810 and 10,660 ng g⁻¹ in San Carlos (M38). Levels of 30 ng g⁻¹ were detected in an environmental monitoring of pesticide residues (in dust) from farms at a neighboring schools in the Western Cape in South Africa [156]. Although endosulfan was removed from the Ecuadorian list of registered pesticides on December 2011^{iv} due to Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs) the high levels detected indicate it could be still being used.

3.4. Plasticisers, OPFRs and consumer products

The use of plasticisers as additives in multiple materials is widespread (PVC, footwear, shower curtains, medical devices, toys, flooring, roofing...) [207]. Although the features of the sampled houses (most of them did not have neither painted walls nor abundant furniture) could rule out the presence of plasticisers, they were found to be as ubiquitous as reported in previous works worldwide which outline BPA presence in 12 countries [81] and phthalates as the main ingested pollutants in France [37]. DEHP accounted for the main phthalate contribution, as shown in figure SI. 8 where total load of plasticizers are shown. Figure SI.9 shows phthalate load without DEHP contribution.

DEHP was found in almost 100% of samples and its median values were all above 100,000 ng g⁻¹ reaching a maximum median and maximum concentration of 361,897 ng g⁻¹ 1,096,014 ng g⁻¹, respectively, in Shushuqui (M20, table SI.4; table SI.8). DBP, DiBP and BPA were also detected in almost 100% of samples and they reached maximum median values of 5,249 ng g⁻¹ (Pichincha), 1,358 ng g⁻¹ (Secoya-Shuara) and 1,885 ng g⁻¹ (San Carlos), respectively. Sampled houses had plastic materials such as toys, bags, clothes, TVs, computers, cars and motorbikes, bottles and containers used to collect rainwater, as aforementioned. Nevertheless, general levels of plasticisers are slightly below those reported in literature [207, 230].

Organophosphorus flame retardants are ubiquitous in many formulations and materials such as furniture and paints, and thus it is common to find residues in dust. Levels of OPFRs (figure SI.10, table SI.9) were found to be below those reported in previous studies in indoor dust [231]. The rural characteristics and the lack of large amounts of furniture and/or treated fabrics and plastics support this finding. The most abundant OPFRs were TBOEP, TEHP, TPhP and TDCPP, with maxima median values of 871 (San Carlos), 122 (Shushuqui), 73 (San Carlos) and 78 ng g⁻¹ (Shushuqui), far below those reported in indoor dust from different microenvironments in Barcelona, Spain, [152, 207] or Egypt [231]

3.2. Nicotine and smoking

Nicotine was found in only five samples (20% frequency) at levels from 10 ng g⁻¹ to 79 ng g⁻¹ (sample M21) (figure SI.11, table SI.8). Smoking habits of the studied populations are not known. The low molecular weight and high volatility may explain its absence in dust matrix due to summer temperatures that can increase volatility of nicotine and the fact that houses have no windows and thus the high ventilation disperses nicotine after smoking.

The levels in Ecuador are far below those levels reported in other *real* indoor dust samples such as Kim et al. (2008) who found a median value of 37,000 ng g⁻¹ in Baltimore Indoor Environment Study of Asthma in Kids (BIESAK) [106] or 1,448 ng g⁻¹ (with a maximum of 22,560 ng g⁻¹) in indoor dust from houses in Barcelona [207]. In California Childhood Leukemia Study (CCLS) also found levels in this range and it showed similar values in dust coming from free-tobacco house samples such as 7,800 and 510 ng g⁻¹ for dwellings belonging to active smokers and tobacco-free homes, respectively [232].

3.5. Organic pollutants in dust and disease: need of information

In this study, dust was employed to assess the contamination scenario in Campo Libertador (Pichincha, Secoya-Shuara, Shushuqui) and Campo Sacha (Pimampiro, Sacha, San Carlos) and for assessing human exposure and risk to carcinogenic PAHs. Table SI.10 summarizes the information of the studied compounds, selected on a basis of their evidence for carcinogenicity and human exposure by the IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans during 2015-2019, where it is recommended their study [36].

Human risk assessment shows how PAHs could be influencing in the overall cancer risk, but the presence of much more toxic compounds (carcinogenic or not) and the features of the study area may signify an important human exposure linked to the accumulation of such organic contaminants in dust. These features are resumed as: a) a rural place surrounded by an intense industrial activity; b) the lack of research on the

link between the local emissions of toxic pollutants to the environment and the ubiquitous illness already reported through the aforementioned epidemiologic field works (Supplementary information, additional references); c) the absence of information and education to prevent daily exposure to pollutants such as pesticide storage in the houses, and the lack of an adequate medical attention service.

Since epidemiology, analytical chemistry and health science have demonstrated that people is being affected by air and dust pollution, the causality of this processes (contamination and derived disease as well as social inequality, all of them unambiguously connected to global political economy factors, national politics and institutional/policy factors [199]) need to be explained and addressed attending to both chronic and acute health effects originated by the exposure to combustion emissions and other toxic agents.

4. Conclusions and perspectives.

This work aimed to evaluate the levels and human health risks of contamination derived from oil industry, agriculture and domestic environment in the Ecuadorian Amazonia. Oil operations were identified as the main contributor to PAHs pollution in the studied areas as at least >50% of the samples showed an enrichment in LMW PAHs coming from petrogenic sources; the presence of pyrogenic PAHs coming from fossil fuel combustion and vehicular emissions represented another important source. Agriculture and inadequate storage or reuse of pesticide containers were a main source of pesticides. On the other hand, plasticisers and OPFRs were frequently detected showing the ubiquity of those compounds even though their use in the area is not high.

Concerning human risk assessment, comparison of individual lifetime cancer risk (ILCR) values with other theoretical studies and legislations pointed to a potential chronic affectation of the human health in the studied areas. An ILCR value up to 10 times-fold higher than WHO guidelines was found for toddlers who are the most vulnerable age group. In addition to this, higher ILCR values (and therefore a higher cancer risk) were obtained in places close to smokestacks, waste basins, etc., suggesting that effective mitigation or elimination measures should be implemented to reduce the exposure and resulting risks. Regarding previous studies and future works, it must be considered that ILCR guidelines are established for genotoxic (hydrophobic, in this

case) pollutants in water, whose concentration and therefore associated risk are lower than those found in indoor dust [233].

5. Acknowledgements

M. Velázquez-Gómez wants to thank to all the people working in Acción Ecológica, Clínica Ambiental and YasUnidos, specially Paula Rivera, Adolfo Maldonado, Ivonne Ramos and Alexandra Almeida for their invaluable help regarding sampling logistics (and their tireless motivation to keep working and struggling *against the machine*). Thanks also to the people from the communities (Belia, Galo, Wilson, don Sixto) for their warm welcome, interest and confidence in our work. A special mention for Wilson Suárez, too. Thanks to my friend and *Novena-colleague* Enrique Pérez Riesgo for his priceless help regarding statistical analysis and to Katerina Kademoglou for her advice. At last, but not least, all the gratitude for Eva Vázquez and Manuel Bayón: your friendship and advice has been crucial to get till this place.

6. References

1. Raftopoulos, M., *Contemporary debates on social-environmental conflicts, extractivism and human rights in Latin America*. The International Journal of Human Rights, 2017. **21**(4): p. 387-404.
2. Martínez-Alier, J. and M. Walter, *Social Metabolism and Conflicts over Extractivism*, in *Environmental Governance in Latin America*, F. de Castro, B. Hogenboom, and M. Baud, Editors. 2016, Palgrave Macmillan UK: London. p. 58-85.
3. Trett, M.W., *Introduction*, in *The Fate and Effects of Oil in Freshwater*, J. Green and M.W. Trett, Editors. 1989, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 1-10.
4. Omidvarborna, H., M. Baawain, and A. Al-Mamun, *Ambient air quality and exposure assessment study of the Gulf Cooperation Council countries: A critical review*. Science of The Total Environment, 2018. **636**: p. 437-448.
5. Schrecker, T., A.-E. Birn, and M. Aguilera, *How extractive industries affect health: Political economy underpinnings and pathways*. Health & Place, 2018. **52**: p. 135-147.
6. Maertens, R.M., J. Bailey, and P.A. White, *The mutagenic hazards of settled house dust: a review*. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2004. **567**(2-3): p. 401-425.
7. Amelia, F., *Natural Resources by Numbers*. Environment and Society, 2017. **8**(1): p. 125-143.
8. Martín Beristain, C., Paez, Dario, Fernandez, Itziar., *Las palabras de la selva: estudio psicosocial del impacto de las explotaciones petroleras de Texaco en las comunidades amazónicas de Ecuador*. 2009, Bilbao: Hegoa. 232.
9. Quirós-Alcalá, L., et al., *Pesticides in house dust from urban and farmworker households in California: an observational measurement study*. Environmental Health, 2011. **10**: p. 19-19.
10. Gevao, B., et al., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor Air and Dust in Kuwait: Implications for Sources and Nondietary Human Exposure*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2007. **53**(4): p. 503-512.

11. Corral Cordero, F., et al., *Trends in cancer incidence and mortality over three decades in Quito - Ecuador*. Colombia medica (Cali, Colombia), 2018. **49**(1): p. 35-41.
12. Forman D, B.F., Brewster DH, Gombe Mbalawa C, Kohler B, Piñeros M, Steliarova-Foucher E, Swaminathan R and Ferlay J, editors, *Cancer Incidence in Five Continents, Vol. X*. 2014, International Agency for Research on Cancer. : IARC Scientific Publication No. 164. Lyon.
13. Butte, W. and B. Heinzow, *Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination*. Rev Environ Contam Toxicol, 2002. **175**.
14. Patel, S. and B.R. Meher, *A review on emerging frontiers of house dust mite and cockroach allergy research*. Allergologia et Immunopathologia, 2016. **44**(6): p. 580-593.
15. Andersson, J.T. and C. Achten, *Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes*. Polycyclic aromatic compounds, 2015. **35**(2-4): p. 330-354.
16. Velázquez-Gómez, M., E. Hurtado-Fernández, and S. Lacorte, *Differential occurrence, profiles and uptake of dust contaminants in the Barcelona urban area*. Science of The Total Environment, 2019. **648**: p. 1354-1370.
17. Mercier, F., et al., *A multi-residue method for the simultaneous analysis in indoor dust of several classes of semi-volatile organic compounds by pressurized liquid extraction and gas chromatography/tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2014. **1336**: p. 101-111.
18. Velázquez-Gómez, M., E. Hurtado-Fernández, and S. Lacorte, *Comprehensive method for the analysis of multi-class organic micropollutants in indoor dust*. Science of The Total Environment, 2018. **635**: p. 1484-1494.
19. Wang, X.S., M.Q. Chen, and X. Zheng, *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Xuzhou urban street dust: concentration and sources*. Environmental Earth Sciences, 2017. **76**(16): p. 576.
20. Agency, U.S.E.P., *U.S. EPA. Supplemental Guidance for Assessing Susceptibility from Early-Life Exposure to Carcinogens*. 2005: Washington, DC.
21. Škrbić, B., et al., *Seasonal occurrence and cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust from the Novi Sad city, Serbia*. Science of The Total Environment, 2019. **647**: p. 191-203.
22. Gustafsson, Å., et al., *Isolation and characterization of a respirable particle fraction from residential house-dust*. Environmental Research, 2018. **161**: p. 284-290.
23. Bulejko, P., et al., *Levels, sources, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brno, Czech Republic: a 5-year study*. Environmental Science and Pollution Research, 2016. **23**(20): p. 20462-20473.
24. Ma, Y. and S. Harrad, *Spatiotemporal analysis and human exposure assessment on polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air, settled house dust, and diet: A review*. Environment International, 2015. **84**: p. 7-16.
25. US-EPA, *Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites*. 2001, OSWER. p. 4-24.
26. Raffy, G., et al., *Oral bioaccessibility of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in settled dust: A review of measurement methods, data and influencing factors*. Journal of Hazardous Materials, 2018. **352**: p. 215-227.
27. Wang, D.-G., et al., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Street Dust and Surface Soil: Comparisons of Concentration, Profile, and Source*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2009. **56**(2): p. 173-180.
28. Maliszewska-Kordybach, B., *Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination*. Applied Geochemistry, 1996. **11**(1): p. 121-127.
29. Lighty, J.S., J.M. Veranth, and A.F. Sarofim, *Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2000. **50**(9): p. 1565-1618.

30. He, J., et al., *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with fine particulate matters in Nanjing, China: Distributions, sources and meteorological influences*. Atmospheric Environment, 2014. **89**: p. 207-215.
31. Zhang, W., et al., *Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall*. Environmental Pollution, 2008. **153**(3): p. 594-601.
32. Saeedi, M., L.Y. Li, and M. Salmanzadeh, *Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: Pollution and ecological risk assessment in street dust of Tehran*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **227-228**: p. 9-17.
33. Tobiszewski, M. and J. Namieśnik, *PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources*. Environmental Pollution, 2012. **162**: p. 110-119.
34. Amjadian, K., et al., *Contamination, health risk, mineralogical and morphological status of street dusts- case study: Erbil metropolis, Kurdistan Region-Iraq*. Environmental Pollution, 2018. **243**: p. 1568-1578.
35. (WHO), W.H.O., *Water Quality: Guidelines, Standards and Health*, J.B. Lorna Fewtrell, Editor. 2001, IWA Publishing: London, UK.
36. Kelly, C.C., NC, *The myth of 10-6 as a definition of acceptable risk*. EPA Watch, 1994. **17**(3): p. 4-8.
37. Cotruvo, J.A., *Drinking water standards and risk assessment*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1988. **8**(3): p. 288-299.
38. Maertens, R.M., et al., *Mutagenic and Carcinogenic Hazards of Settled House Dust I: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content and Excess Lifetime Cancer Risk from Preschool Exposure*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(5): p. 1747-1753.
39. Roberts, J.W., et al., *Monitoring and reducing exposure of infants to pollutants in house dust*. Rev Environ Contam Toxicol, 2009. **201**.
40. Wilson, R., et al., *Revisiting Dust and Soil Ingestion Rates Based on Hand-to-Mouth Transfer*. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2013. **19**(1): p. 158-188.
41. Morawska, L. and L. Salthammer, *Indoor Environment: Airborne Particles and Settled Dust*. 2003: Wiley-VCH, Weinheim.
42. Fenske, R.A., et al., *Children's exposure to chlorpyrifos and parathion in an agricultural community in central Washington State*. Environmental health perspectives, 2002. **110**.
43. Walker, G.H., O.; Hoffmann, W.; and W. Butte, *Biozide im Hausstaub*. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 1999. **59**: p. 33-41.
44. Martínez-Salinas, R.I., et al., *Assessment of the Levels of DDT and its Metabolites in Soil and Dust Samples from Chiapas, Mexico*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2011. **86**(1): p. 33-37.
45. Tan, J., et al., *Selected organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in house dust in Singapore*. Chemosphere, 2007. **68**(9): p. 1675-1682.
46. Smith, M., et al., *Seasonal and occupational trends of five organophosphate pesticides in house dust*. Vol. 27. 2016.
47. Dalvie, M.A., et al., *Environmental monitoring of pesticide residues from farms at a neighbouring primary and pre-school in the Western Cape in South Africa*. Science of The Total Environment, 2014. **466-467**: p. 1078-1084.
48. Wang, W., et al., *A comparative assessment of human exposure to tetrabromobisphenol A and eight bisphenols including bisphenol A via indoor dust ingestion in twelve countries*. Environ Int, 2015. **83**: p. 183-91.
49. Bonvallot, N., et al., *Health ranking of ingested semi-volatile organic compounds in house dust: an application to France*. Indoor Air, 2010. **20**(6): p. 458-472.
50. Christia, C., et al., *Occurrence of legacy and alternative plasticizers in indoor dust from various EU countries and implications for human exposure via dust ingestion and dermal absorption*. Environmental Research, 2019. **171**: p. 204-212.

51. Lucattini, L., et al., *A review of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the indoor environment: occurrence in consumer products, indoor air and dust*. Chemosphere, 2018. **201**: p. 466-482.
52. Cristale, J., et al., *Occurrence and sources of brominated and organophosphorus flame retardants in dust from different indoor environments in Barcelona, Spain*. Environmental Research, 2016. **149**: p. 66-76.
53. Kim, S., et al., *Measurement of nicotine in household dust*. Environmental Research, 2008. **108**(3): p. 289-293.
54. Whitehead, T.P., et al., *Tobacco Alkaloids and Tobacco-Specific Nitrosamines in Dust from Homes of Smokeless Tobacco Users, Active Smokers, and Nontobacco Users*. Chemical Research in Toxicology, 2015. **28**(5): p. 1007-1014.
55. IARC, W., *Report of the Advisory Group to Recommend Priorities for IARC Monographs during 2015-2019*, in *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. . 2014, World Health Organization, International Agency for Research on Cancer: Lyon.
56. Fontana, A.R., et al., *Determination of polybrominated diphenyl ethers in water and soil samples by cloud point extraction-ultrasound-assisted back-extraction-gas chromatography–mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2009. **1216**(20): p. 4339-4346.

Web references (last access)

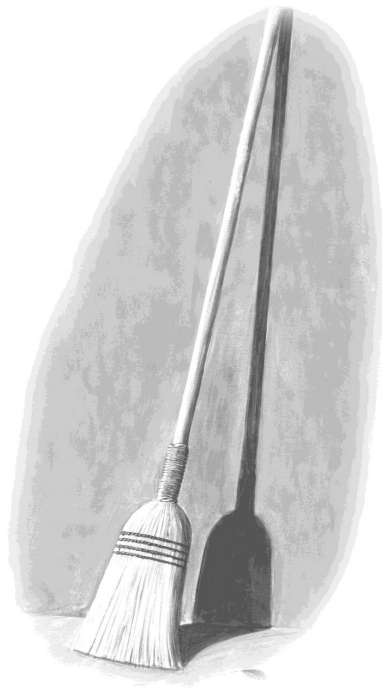
¹ <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=13&po=8> (April, 2019)

¹ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex:02008L0105-20130913> (April, 2019)

¹ Available in <https://www.cancilleria.gob.ec/la-gestion-de-las-sustancias-toxicas/>

¹ <http://www.agrocalidad.gob.ec/wp-content/uploads/pdf/Registro-Insumos-Agropecuarios/normativa/Plaguicidas-Prohibidos-Actualizado-Endosulfan.pdf>

Información suplementaria (artículo 3)



Supplementary information

Index (as cited throughout the manuscript)

Table SI.1. Cancer incidence table by cancer type and country.

Chemicals and reagents.

Table SI.2. Sampled zones, samples ID and location.

Figure SI.1. Satellite images of the sampling points and pollution sources.

Table SI.3. TEF values for the studied PAHs.

Table SI.4a. Raw concentrations for target PAHs (ng g⁻¹).

Table SI.4b. Raw concentrations for target plasticisers (ng g⁻¹).

Table SI.4c. Raw concentrations for target OPFRs (ng g⁻¹).

Table SI.4d. Raw concentrations for target pesticides (ng g⁻¹).

Figure SI.2. Total load plot for PAHs (ng g⁻¹).

Figure SI.3. Graphical correlation between ΣPAHs and the average distance (m) to each pollution source.

Table SI.5. Spearman's correlation matrices for Pichincha, Shushuqui, Secoya-Shuara, Pimampiro, San Carlos and Sacha areas.

Figure SI.4. Profiles for PAHs mean values in each zone of study.

Figure SI.5. LMW to HMW PAHs ratios indicating petrogenic or pyrogenic sources.

Table SI.6. TEQBaP values calculated for toxicity and risk assessment from median individual PAHs values.

Figure SI.6. Graphical correlation showing TEQBaP Vs. Total PAHs, both in ng g⁻¹.

Table SI.7. ILCR total cancer risk values for non-dietary ingestion, inhalation and dermal exposure.

Table SI.8. Descriptive statistics for nicotine, pesticides, plasticisers and OPFRs.

Figure SI.7. Pesticide levels.

Figure SI.8. Phthalate levels.

Figure SI.9. Total phthalates and phthalates levels excluding DEHP.

Figure SI.10. Total OPFRs.

Figure SI.11. Nicotine levels.

Table SI.10. Some organic pollutants classified as critical regarding carcinogenicity risk.

Table SI.9. Comparison of pollutants levels among different studies.

References

Table SI.1. Cancer incidence table by cancer type and country.

Country	Biologic sex	Uterus	Leukaemia	Hodgkin Lymphoma	Non-Hodgkin lymphoma	Stomach	Breast	Skin melanoma	Prostate	Liver	Lung	Throat	Lip. oral cavity and pharynx	Oesophagus	Larynx	Small intestine	Colon	Rectum	Pancreas	Bone	Gallbladder
Austria	Female	19.2	6.4	1.7	7.1	6.2	66.9	8.9		2.9	16.5		3.5	0.8	0.5	0.7	14.3	7.6	7	0.8	2.1
	Male		9.5	2.2	9.7	11.1	0.8	10.3	83.1	9.2	40.5		12.3	4.8	4.3	1	23.3	15.3	9.6	1.2	1.9
Belgium	Female	21.9	6.7	2.2	8.7	3.9	110.8	12.1		1.4	17.6		4.8	2.1	0.9	0.9	18.9	9.2	4.6	1.2	1.3
	Male		9.6	3.1	12.7	9.1	0.9	8.5	101.1	3.8	59.1		16.7	7.9	7.1	1.1	26.9	16.4	6.5	1.4	1.5
Belarus	Female	28.9	6	2.8	2.9	13.8	41	4.5		1.3	5.2		1.6	0.4	0.2	0.3	10.8	8.6	3.5	0.7	1.3
	Male		9.3	2.7	4.7	33.3	0.4	3.5	27.7	3.3	62.8		24.6	6.6	9.5	0.3	14.3	14.5	7.2	1	1.2
Bulgaria	Female	36.6	4.3	1.6	3.1	7.3	52.7	2.5		2.3	7.7		2.3	0.4	0.4	0.2	13.3	8.6	5	0.8	1.9
	Male		6.4	2	4.5	16.1	0.7	3.2	19.8	5.8	50.9		10.1	2.5	10.1	0.4	18.8	15.5	9.1	1.1	1.5
Croatia	Female	23.2	5.3	2.6	5.8	7.6	59.4	6.7		2.8	14		3.4	0.7	0.8	0.3	13.6	10.7	5.4	1.6	3.4
	Male		8.4	2.7	7.1	18.3	0.8	7.5	39.5	7.7	65.1		17.7	5.3	10.8	0.7	23.2	20.9	9.2	2.3	2.8
Cyprus	Female	16.9	7.7	3.1	7.4	3.5	78.1	3.6		1.4	7.2		1.6	0.4	0.3	0.2	14.7	5.3	2.8	0.9	1.5
	Male		9.3	3.7	11.6	7.5	1	3.4	57.6	4.1	26		4.2	1.3	3.5	0.3	18.8	8.1	5	1.4	1.8
Czech Republic	Female	31.9	5.1	2.1	5.7	6	64.6	10.5		2.7	15.7		3.3	0.8	0.5	0.6	17.2	11.3	7.5	0.8	5.2
	Male		7.7	2.4	7.5	12.2	0.5	11.7	56.5	6.8	58.7		12.6	5.3	6.4	0.9	31.1	25.9	11.6	1	4.1
Denmark	Female	23.2	6.8	1.9	8.1	3.5	86.1	18.7		1.6	35.2		5	2.1	1	0.8	20.2	10.3	7.3	0.8	1.6
	Male		10	2.5	11.6	7.5	0.5	14.4	69	4.1	45		11.8	6	4.7	0.9	24.2	17.7	8.8	0.9	1.6
Estonia	Female	30.3	6.1	2	4.3	11.7	48.9	7.5		1.8	8.9		2.5	0.6	0.4	0.4	13.7	7.9	5.2	0.4	1.4
	Male		9.1	2.5	7.1	23	0.4	5.5	69.5	3.7	55.8		12.1	5.1	6.5	0.5	18.5	14.9	10.3	1.2	1.7
Finland	Female	18.7	5.5	2.2	9	5	83.2	8.8		2.1	10.8		3.5	1.1	0.2	0.8	12.5	6.9	7.4	0.6	2.2
	Male		7.9	2.6	12.1	8.6	0.4	10.6	102.2	5.2	34.4		6.7	3.5	2.4	1.1	15.6	11.5	10	0.7	1.9
Francia (Haut-Rhin)	Female	20	6.6	2.7	7.3	3.7	92.4	14.2		1.8	12.4		4.4	0.9	0.7	0.8	16.2	8.7	4.9	0.9	1.3
	Male		10.8	3.4	13.2	8.6	0.9	13.1	125.4	8.5	46.8		19.6	7.3	5.4	1.2	27.3	15.8	7.5	1.1	1.8
Germay (Munich)	Female	19.6	5.7	2.1	6.7	6.5	86.4	12.4		2.1	15.4		3.9	1.1	0.5	1	18.1	9.3	6.6	0.6	2.3
	Male		9.4	2.5	9.3	11.1	0.8	13	82.5	7.5	33.8		13.4	5.7	3.8	1.6	26.7	17.6	9.3	1	2.3
Iceland	Female	20.1	4.5	2.3	7.3	5	86.7	17.6		1.1	32.4		3.5	1.8	0.2	1.3	17.1	6.4	5.8	0.8	1.5
	Male		8.3	2.1	11.5	9.2	1	11	98.9	2.8	36.1		6	5.3	1.9	2	24.1	9.1	7.9	1.8	2
Ireland	Female	19.9	6	1.9	8.8	5	83.1	12.5		1.5	23.3		3	3.5	0.7	0.7	18.4	8.8	5.8	0.7	2.1
	Male		10.6	2.5	11.7	10.5	0.6	10	92.2	3.4	39.4		9	8.2	4.5	1	25.8	17.5	7.3	0.9	1.7
Italy (Naples)	Female	16.4	6.2	3.6	10.9	6.5	71.6	4.8		13.4	11		2.7	0.8	1	0.6	15.5	7.8	3.9	1.2	4.4
	Male		9.1	3.6	12.4	14	0.7	4.4	37.5	34.6	62.7		5	1.8	10.2	0.8	23.1	11.9	7.7	1	3.3
Lithuania	Female	37.6	7	2.2	4.6	10.4	46.4	5.2		1.4	6.7		2.3	0.7	0.3	0.5	10.8	8.2	5	0.8	1.9
	Male		10	2.2	7	25.7	0.6	4.1	108	4.1	58.5		15	7.2	9.1	0.6	15.5	15.7	10.7	1.1	1.8
Malta	Female	20.4	4.5	1.5	7.1	4.1	72.5	4.6		1	6.7		2.5	0.9	0.7	0.7	14.6	6.3	5	0.4	1.1
	Male		8.6	3.5	8.7	8.4	1	3.5	42.7	2.6	34.5		9	3.3	5.1	0.8	20.2	11.8	7.5	1.5	2.1
The Netherlands	Female	17.9	6	2	8.2	4.1	93.4	16.4		0.8	25.1		4.7	2.6	0.8	0.8	20.3	10.1	5	1.1	1.7
	Male		8.8	2.6	11.7	9.3	0.6	12.7	68.4	2.1	49.4		8.9	8.6	4.6	1	25.9	17	6.4	1.3	1.9
Norway	Female	25.8	6.4	2	8.7	4.2	75.9	16.7		1	23.3		3.6	1	0.4	1.1	23.5	10.7	6.2	0.8	1.4
	Male		9.1	2.8	11.8	7.7	0.4	15.4	98.5	2.2	36.7		7.4	3.7	2.7	1.6	25.7	16.7	8	1	1.6
Poland	Male	30.6	4.7	1.5	5	5.5	60.3	5.8		2.4	17.9		3.2	1.2	0.7	0.6	13.4	6.2	5	0.7	4.3

(Cracow)	Female		6.8	1.8	8	13.9	0.7	6.3	35.8	4.8	58.7	7.7	3.2	7.5	0.6	22	13.5	7.8	0.9	2.8
Portugal	Male	23.7	6.8	1.8	11.3	8.8	56.7	7.6		1.2	6.8	3.3	0.3	0.4	0.3	14.4	5	5.5	1	3.5
(Azores)	Female		6.7	4.3	12.2	20.4	0.6	4.9	69.6	5.6	63	26	6	14.9	0.7	20.9	8.4	8.7	0.9	4.5
Russian Federation	Male	24.6	6.2	2.6	3.3	13	47.4	5.8		1.8	7.5	2.4	1.2	0.3	0.3	17.5	9.3	6.1	0.7	1.8
(Saint Petersburg)	Female		8.8	2.3	4.8	29	0.3	4.7	23.1	4.6	48.1	13.3	7.6	6	0.4	20.6	15.6	10.3	1	1.7
Serbia	Male	33.6	3.7	2.3	3.4	6.2	53.9	3.8		3	15.3	3.4	0.7	1.3	0.5	10	9.1	3.9	1.7	2
(Central)	Female		5.5	2.5	5.1	12.3	1.3	4	21	5.3	55.4	9.2	3.1	11.7	0.6	15.1	16.4	6.3	2.2	1.3
Slovakia	Male	34.8	5.9	2.1	5.6	7.4	51.7	7.6		2.4	10.5	3	0.7	0.4	0.7	16.7	11.1	6.4	0.8	5
	Female		10	2.1	6.9	16.8	0.7	8.3	38.7	6.4	56.2	24.1	7.6	8.5	1.1	29.9	26.5	11.2	1.2	3.6
Slovenia	Female	28.4	5.2	1.7	6.9	7.6	63.6	12.4		2.1	15.2	3.4	0.7	0.6	0.4	14.4	10.7	5.9	0.9	3.3
	Male		8.3	2.7	7.8	18.3	0.5	12.2	54.8	6.8	57.5	16.4	4.9	6.3	0.9	24.4	21.4	8.8	0.8	3.4
España	Female	26.9	7.5	2.6	9.7	8	88.3	7.3		3.7	17.9	4.7	1	1	12.4	29.7	7.9			2.1
	Male		12.6	4	14.3	16.2		8.6	103.4	14.1	74.1	17.4	6.7	12.1	28.8	49		11.3		3.3
Spain	Female	18.2	6.4	1.9	8.5	6	67.8	5.7		2.7	8.3	3.3	0.9	0.2	0.6	18.5	6.9	3.8	0.5	2
(Girona)	Male		10.5	2.9	12.3	11.6	0.6	5.5	73.1	10.9	53	15.5	5.8	9.4	0.6	32.7	15.6	7.3	1	2.7
Sweden	Female	20.9	5.9	1.6	7	3.2	81.1	13.9		1.7	17.2	3.7	1	0.3	1	16	7.8	4.8	0.7	2.2
	Male		8.5	1.8	9.9	6.3	0.5	13	107.6	3.4	20.7	6.4	3.5	1.9	1.6	18.2	12.6	5.4	0.7	1.4
Switzerland	Female	15.9	5.9	2.1	9.8	3.3	79.1	16.6		2.1	18	4.3	1.5	0.5	0.7	14.6	6.5	6.2	0.8	2
(Zurich)	Male		9.6	3.1	12.1	7.2	0.5	17.3	90.4	6	35.6	11.5	4.8	3.8	1.4	19.2	12.1	7	1	2
Ukraine	Female	30.5	4.5	2.3	2.4	10.5	39.9	3.9		1.5	6.4	2.3	0.4	0.3	0.2	10.5	8.7	4.1	0.9	1.3
	Female		7	2.4	4	25.1	0.5	3.6	18.1	3.3	50.9	16	5.4	8.6	0.3	14.2	14.6	8.6	1.4	1.2
United Kingdom	Male	19.1	5.8	2	8.2	3.6	85.4	11.3		1.7	23.6	3.6	3.5	0.6	0.6	15	7.7	5.4	0.7	1.1
(England)	Female		9.1	2.6	11.6	8.9	0.6	9.8	65	3.7	39.1	8.1	9.3	3.5	0.9	20.3	15.1	6.9	1	1.1
United Kingdom	Male	21.4	5.4	2.3	8.9	4.8	80.2	11.3		1.4	23.7	3.9	3.1	1	0.6	18.2	7.9	4.8	0.7	1.8
(North Ireland)	Female		7.8	2.6	10.7	10	0.3	8.7	63.2	3.4	42.5	8.6	8.8	4.7	1.1	25.2	17.3	6.9	1	1.7
Ecuador	Male	21.9		8.2		14.2	36	29.1		4.1					1.4	5.7			0.9	4.2
	Female			10		20.3		26.7	35.7	3.1	7.6				0.6	4.9		3.1	1	
Campo Libertador	Male	214.1		42.7		21.4	49.9	7.1		7.1					14.2	14.2		14.8	7.4	7.1
	Female			81.7		44.6		22.3	29.7	14.8	22.3									
Relación con Ecuador	Male	9.8		5.2		1.5	1.4	4.1		1.7										
	Female			8.2		2.2		1.2	1.2	4.7	2.9	6.7			10	2.5		4.7	7.4	1.7
Algeria	Female	9	2.9	1.7	2.7	3.4	29.8	0.2		1.1	2.6	3.1	0.2	0.8	0.1	5.2	3.5	0.9	1	7.4
(Sétif)	Male		3.6	3.2	4.3	5.7	0.9	0.2	5.4	1.9	19.9	7.9	0.4	6.3	0.5	4.9	3.2	0.8	1.6	2.7
Egipto	Female	5.2	4.3	1.2	10.8	2.1	45.4	0.3		6.2	3.7	2.8	0.9	0.2	0.4	3.4	1.9	2.1	0.8	1
(Gharbiah)	Male		4.5	2.3	13.5	2.9	0.8	0.3	7.6	24.8	11.9	4.5	1.7	2.8	0.6	3.6	2.1	4.5	1.1	1.1
Libia	Female	8.9	3.6	1.8	4.3	3	22.9	0.3		3.7	3.1	3.1	0.2	0.7	0.3	9	3.3	2.9	0.8	3.2
(Benghazi)	Male		3.4	1.6	5.8	4.9	0.5	0.2	14.7	4.9	27.8	4.8	1.6	5.5	0.3	8.8	5	5.4	0.4	1.3
Malawi	Female	77.7	0	0.5	9.4	2.5	14.3	3.8		4.4	0.2	3	23	0.3	0	0.5	2.4	0.4	3.2	0.2
(Blantyre)	Male		0.4	0.7	12.6	2	1	1.4	15.7	7	1.2	3	37.6	0.6	0	1	2	0.1	3.4	0
South Africa	Female	24.7	0.2	0.1	0.6	0.5	7.3	0.4		1.2	0.9	1	19.6	0.4	0	0.6	0.4	0.4	0.5	0.1
(PROMEC)	Male		0	0.1	0.6	1	0.7	0.6	6.2	2.7	4.8	5.2	32	3.4	0	0.9	0.8	0.4	0.5	0
Tunisia	Female	8	2.7	1.4	3.8	3.2	30.9	0.5		1.1	2.6	3.5	0.3	0.4	0.4	5.5	3.7	1.2	0.7	2.6
(North)	Female		2.5	2	5.7	5.8	0.6	0.5	11.4	1.7	30.6	6.8	0.5	6	0.5	6.3	4.2	2.4	1.1	1.5
Uganda	Male	59.9	0.8	1.9	7.2	5.9	32.9	2		8.7	5.1	4.4	11.5	0.2	0.2	4.8	4.6	2.1	1.7	0.4

(Kyadondo County)	Female		1.5	1.6	9.6	8	2	1.1	42.5	11.4	5.2		8.7	15.6	2.5	0.1	4.1	3.8	2.7	1.9	0.3
Zimbabwe (Harare)	Male	96.7	3	0.5	10	14.2	33.9	3.3		13.9	6.4	3.3	15.3	0.8	0.1	5.8	5.3	6.1	1.5	1.4	
Argentina (Córdoba)	Female		1.9	0.7	8.8	11.7	1.5	1.5	62.4	16.7	10.1	4.3	22.2	4.6	0.8	8	5	4.3	2.4	1.2	
Brazil (Sao Paulo)	Male	22.2	3.8	1.8	6.5	4.2	78.1	3.1		2.3	9.3	2.3	2.3	0.7	0.5	13.1	3.5	5.2	1.1	3.8	
Chile (Antofagasta)	Female		5.3	2.4	9.4	10.6	1.7	3.7	43.8	4.4	29.4	5.6	6	6.5	1.6	19.9	6.2	7.2	1.5	3.3	
Colombia (Cali)	Male	23.6	4.2	1.7	7.3	10.9	77.7	4.6		1	11.4	6	2.3	1.5	1.2	16.8	9.8	4.2	1.5	2.4	
Costa Rica	Female		5.6	2.4	10.4	24	1.8	5.8	90.1	2.9	26	21.9	11	10.6	1.5	21.3	14.2	5.2	1.9	2	
Cuba (Villa Clara)	Male	14.8	3.4	1.1	4.7	7.5	36	2.1		3.3	19.4	2.3	2.8	1.1	0.3	9.3	2.5	4.2	0.6	9.9	
Ecuador (Quito)	Female		3.5	0.9	4.1	23.7	0.2	2	39.4	4.5	55.9	3.5	5.4	3.4	0.7	9	4.8	5.6	1.7	5.4	
Jamaica (Kingston and St. Andrew)	Male	26	6.2	1.1	8.4	13.9	49.2	3.1		3.2	8.9	3.4	1.4	0.6	0.6	9.6	4.7	3.4	1.4	4.9	
Uruguay	Female		6.8	1.7	11.7	26	0.4	4	66.9	4.2	19	5.7	2.8	4.2	0.7	9.5	6.5	3.9	1.9	2.6	
USA (NPCR)	Male	21.1	4.4	1.4	5.4	15	39.6	2.2		3.4	4.7	2.1	0.6	0.3	0.6	9.4	4.1	3.7	0.6	2.9	
Bahrain (Bahraini)	Female		5.2	1.9	6.7	26.5	0.4	2.5	53.9	5.6	10.5	5	2.2	3	0.7	9.4	5.2	4.5	0.9	1.8	
China (Beijing City)	Male	17.8	2.4	1.4	5.2	3.9	32.4	1.8		3.3	18.9	3.3	1	1.5	0.3	11	4.3	3.9	1.1	1.4	
India (New Delhi)	Female		3.9	2.1	7.8	8	0.5	1.6	24.2	3.6	39.1	8.9	4.4	13.1	0.7	10.6	4.7	4.4	1.8	1.1	
Iran (Golestan Province)	Male	25.2	6.7	0.5	9.5	15	38	3.9		3.7	6.2	1.4	0.7	0.2	0.9	7.8	2.9	3.7	1.2	7.7	
Japan (Osaka Prefecture)	Female		6.3	1.5	11.7	23.7	0.6	3.6	54.2	4.8	8.3	1.7	2.2	1.2	0.8	7.3	4	3.1	1.2	4.6	
Korea (KCCR)	Male	28	3.8	0.4	4.3	4.3	43.6	0.6		0.8	4.1	2.3	1	0.3	0.6	8.7	3.2	2.4	0.4	1	
Kuwait	Female		5.3	0.2	6.3	7.9	0.3	0.7	77.4	1.3	18.6	5.6	2.3	4.2	0.3	11.9	4.7	2.3	0.5	0.7	
	Male	26	4.6	1.6	6.5	6.7	67.6	3.6		0.9	9.1	2.7	2.7	0.5	0.5	17.8	6.8	6.5	0.7	3.6	
	Female		6.2	1.8	10.8	14.3	0.7	4.6	60.1	2.9	50.1	9.3	8.9	7.2	0.7	22.7	11.6	9.2	0.9	2.8	
	Male	21.5	6.8	2.2	10.3	3.3	77.7	8.6		1.7	34.3	3.9	1.1	0.7	0.9	19.6	8.3	5.6	0.9	1.7	
	Female		10.9	2.7	14.4	7.5	0.6	10	88.6	4.9	48	9.6	4.4	3.7	1.3	25.8	15.9	7.1	1.1	1.7	
	Male	23.3	6.9	2.3	18.1	2.9	85.3	11.1		2.1	36.4	4.5	1.3	1.1	1.1	18.8	6.8	6.1	0.9	1.6	
	Female		10.7	2.8	15.4	5.9	0.9	15.1	105	6.7	53.5	11.6	5.8	4.9	1.5	23.7	11.2	8.2	1.1	1.6	
	Male	12.1	3.2	1.6	5.5	3.7	56	0.3		3.5	9	1.8	1.5	0.2	0.3	7.8	3.2	3.2	0.4	0.9	
	Female		4.8	2.2	6.7	4.9	1.3	0.1	13.7	4.9	24.8	5.8	3.3	3.5	0.6	8.8	5.7	5.1	1.6	0.8	
	Male	11.2	4	0.4	3.4	6.8	35.5	0.3		5.3	21.3	2.2	2.4	0.3	0.7	9	6.5	3.6	0.8	3	
	Female		5.7	0.4	4.8	15	0.2	0.4	7	16.7	36.8	3.8	8	2	0.8	10.5	8.9	4.8	0.9	3.2	
	Male	18.3	3.1	0.7	3	1.5	31.6	0.2		1.5	3.6	6.1	2.9	1.1	0.1	1.9	1.4	1.1	1.2	8	
	Female		4.9	1.6	5.6	3.2	1.3	0.2	10.1	2.6	13.7	20.6	4.9	8	0.2	2.7	2.2	1.9	2	4	
	Female	7.1	5.2	1.1	3.3	12.6	28	0.7		2	5.6	2	18.8	1.4	0.9	7.7	2.3	1	1.5	1.6	
	Male		7.5	1.8	7.2	30.4	0.1	0.9	10.6	3.6	17.5	2.7	23.2	4.1	1.4	9.9	3.1	2.8	1.3	1.2	
	Female	12.5	4	0.3	4.1	17.3	37.3	0.3		8.7	13.9	2.5	1.9	0.2	0.4	14.4	6.5	5.8	0.4	3.8	
	Male		5.4	0.4	6.4	45.3	0.2	0.3	16.3	25.6	41.6	6.8	11.3	2.6	0.7	20.5	13.4	9.4	0.6	5.2	
	Female	20.7	3.7	0.6	9	26.2	58.1	0.4		12	20.1	3.3	2.3	0.4	0.8	24.1	10.9	6.7	0.6	4.6	
	Male		6.3	1	11.7	72.5	0.3	0.5	47	34.5	48.6	9.3	14.2	4	1.3	36.8	24.4	9.5	0.6	6.6	
	Female	16.4	3.6	0.2	4.2	25.4	31.6	0.5		11.2	13.4	1.7	0.5	0.2	0.6	12.4	10.2	4.6	0.8	5.7	
	Male		4.9	0.5	6.6	64.6	0.2	0.7	16.5	41.3	49.8	6.3	7.4	4.1	1	21.2	19.5	8	1	8.2	
	Female	11.6	5.5	1.7	5.8	1.6	46	0.3		2.3	4.7	3.4	0.8	0.6	0.3	7.9	4.1	3.2	0.6	1.6	
	Male		6.9	1.7	7.1	3	0.4	0.2	13.3	5.6	11.1	2.3	1	1.8	0.3	6.9	3.6	3.3	0.5	1.2	

Malayse	Female	19.5	4.2	0.4	3.5	4.8	49.8	0.4		3.7	9	5.4	1.2	0.2	0.2	11.8	6.8	2.4	1	1.2
(Penang)	Female		4.4	1.2	5.2	8.8	0.6	0.3	15	8.1	28.4	13.6	2.7	3.5	0.5	14.8	10.6	3.4	1.7	1.1
Philippines	Male	27.5	5.2	0.5	5.1	4.7	60.1	0.6		7.4	14.8	4.5	0.9	0.7	0.3	13.4	6.9	3.7	1.8	1.4
(Manila)	Female		6	0.5	6.1	7.9	1.1	0.8	32.8	21.1	45.9	11.4	2.7	5.9	0.7	17.2	10.2	4.2	2.5	1.2
Qatar	Male	12.2	3.5	1.7	7.6	4.6	45.7	0		5.2	4.1	2.9	4.2	0.3	0	9.1	7.5	2.6	0.5	3.2
(Qatari)	Female		7	4.4	8.3	6.8	0.4	0.4	10.4	14.1	19.2	3.8	2.4	6.5	1	13.6	6.6	2.8	0.8	0.9
Singapore	Male	20.6	4.8	0.8	5.8	7.1	57.8	0.5		4.6	16.3	5.4	0.6	0.3	0.4	19	9.5	4	0.5	1.9
	Female		6.1	1	9	14	0.2	0.5	24.2	17.4	41.1	16.9	3.6	3.7	0.7	22.9	16.8	5.9	0.7	1.8
Thailand	Male	21.8	2.5	0.2	2.9	3.2	34.3	0.2		6.8	11.9	3.4	0.6	0.3	0.3	9.7	4	2.5	0.9	2.1
(Bangkok)	Female		3.6	0.3	3.9	4.9	0.3	0.4	12.6	24	32.1	10.9	4.6	3.4	0.4	14.6	6.5	3.9	1.1	3.1
Turkey	Male	15.4	5.4	1.5	5.6	6.9	42.8	1.6		1.9	10	2.8	1.5	0.7	0.3	7.9	4.8	3.2	1.1	2.1
(İzmir)	Female		7.6	2.3	8	13.6	0.8	2.1	36.3	5.2	90.1	6.7	2.6	11.7	0.6	12.5	8.8	5.3	1.4	2.5
Australian	Female	15.6	7.2	1.1	8.5	3.1	92.7	27		1.5	16.7	4	1.5	0.1	0.7	21.4	10.4	4.5	1	1.3
Capital	Male		14.8	2.6	14.7	6.8	0.6	35.4	108.4	4.3	24.5	8.8	3.6	2	1.5	25.9	17.7	5.7	0.9	1.9
Territory	Female	17.8	8.6	1.5	9.2	4	83.8	31.8		1.9	23.5	3.1	2	0.4	0.9	25.7	10.4	5	0.9	1.6
New	Male		12.3	2.2	13.1	7.6	0.5	37.1	92.7	5.2	33.3	8	5.5	2.3	1.5	27.6	18.2	6.3	1.2	1.2
Zealand	Female	27.1	6.5	2	8.4	4.8	88.4	10.9		3.8	3.8	4.9	0.7	0.4	0.7	17.8	7.6	6.5	0.7	1.5
Hawaii	Male		9	1.9	12.6	8.9	0.5	17.5	83.7	10.6	10.6	12.6	4.6	3.4	1.4	23.5	15.8	8.9	0.7	2.2

Chemicals and reagents:

The following compounds were purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany and St. Louis, MO, USA): hexachlorobenzene (HCB, 1000 ng μL^{-1} in acetone), hexachlorobutadiene (HCBd, 5000 ng μL^{-1} in methanol), nicotine (99.1% purity), dimethyl phthalate (DMP, 99.6%), diethyl phthalate (DEP, 99.5%), 4-octylphenol (OP, solid, 99.0% purity), tris (2-chloroethyl) phosphate (TDCEP, 97.0%), diisobutyl phthalate (DiBP, 99.0%), dibutyl phthalate (DBP, 99.8%), malathion solution (100 ng μL^{-1} in cyclohexane), chlorfenvinphos solution (100 ng μL^{-1} in cyclohexane), butyl benzyl phthalate (BBzP, 98.0%), triphenyl phosphate (TPhP, solid, 99.0% purity), bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP, 99.7%), tritoyl phosphate (TCP, 90.0%), tris (1,3-dichloroisopropyl) phosphate (TDCPP, 95.7%), 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPPh, neat). Other compounds were purchased from Dr. Ehrenstorfer GmbH: chlorpyrifos (solid, 99.8% purity), endosulphan ($\alpha + \beta$ at 100 ng μL^{-1} in cyclohexane), α -hexachlorocyclohexane (α -HCH, 10 ng μL^{-1} in cyclohexane), β -hexachlorocyclohexane (β -HCH, 10 ng μL^{-1} in cyclohexane), γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH, 100 ng μL^{-1} in cyclohexane), δ -hexachlorocyclohexane (δ -HCH, 10 ng μL^{-1} in cyclohexane), 4-nonylphenol (NP, solid, 99.5% purity), PCB mix 3 (containing PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153 and PCB180 at 10 ng μL^{-1} in isooctan), pesticide mix 164 (containing 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT and 4,4'-DDT at 10 ng μL^{-1} in hexane), bisphenol A (BPA, solid, 98.5% purity), tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP, 95.8%), tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP, 98.5%). PAH solution mix at 200 ng μL^{-1} in dimethyl chloride:methanol was purchased from AccuStandard, Inc. (New Haven, CT, USA). All the standards used in this study presented a purity grade higher than 90%. Acetone (Acet), n-hexane (Hex) and isooctane were acquired from Merck (Darmstadt, Germany). Isotope labeled PAHs mix, containing naphthalene d-8, acenaphthene d-10, phenanthrene d-10, chrysene d-12 and perylene d-12 was used as internal standar (IS) and it was purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany and St. Louis, MO, USA). Solution mixes of the 59 selected analytes were prepared at 1000, 100, 10 and 1 ng μL^{-1} as well as a 10 ng μL^{-1} solution of the IS, all of them in isooctane.

The studied compounds belonged to different families, detailed below:

PAHs: Naphthalene (Nap), Acenaphthylene (Ace), Acenaphthene (Acp), Fluorene (Flu), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), Fluoranthene (Flt), Pyrene (Pyr), 1,2-benzanthracene (Bzt), Chrysene (Chr), Benzo(b)fluoranthene (BbF), Benzo(k)fluoranthene (BkF), Benzo(a)pyrene (BaP), Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IcdP), Dibenz(a,h)anthracene (DahA) and Benzo(g,h,i)perylene (BghiP).

Deuterated PAHs: Isotope labeled PAHs mix, containing naphthalene d-8, acenaphthene d-10, phenanthrene d-10, chrysene d-12 and perylene d-12, was used as internal standard (IS) and it was purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany and St. Louis, MO, USA).

Plasticisers: dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), diisobutyl phthalate (DiBP), dibutyl phthalate (DBP), butyl benzyl phthalate (BBzP), diethyl hexyl phthalate (DEHP), octyl phenol (OP), nonyl phenol (NP) and bisphenol A (BPA).

Pesticides: hexachlorobenzene (HCB), hexachlorobutadiene (HCBd), α -hexachlorocyclohexane (α -HCH), β -hexachlorocyclohexane (β -HCH), γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH), δ -hexachlorocyclohexane (δ -HCH), malathion, chlorpyrifos (chlorp), chlorfenvinphos (chlorf), α -endosulfan, β -endosulfan, 2,4'-dichlorodiphenyldichloroethylene (2,4'-DDE), 4,4'-dichlorodipenyldichloroethylene (4,4'-DDE), 2,4'-dichlorodiphenyldichloroethane (2,4'-DDD), 2,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane (2,4'-DDT), 4,4'-dichlorodipenyldichloroethane (4,4'-DDD), 4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane (4,4'-DDT).

OPFRs: tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP), : tris (1,3-dichloroisopropyl) phosphate (TDCPP), triphenyl phosphate (TPhP), tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP), 2-ethylhexyldiphenyl phosphate (EHDPPhP), tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), tritrolyl phosphate (o,o,o-TCP, o,m,p-TCP, p,p,p-TCP).

PCBs: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 153, PCB 138, PCB 180.

Alkaloids: Nicotine.

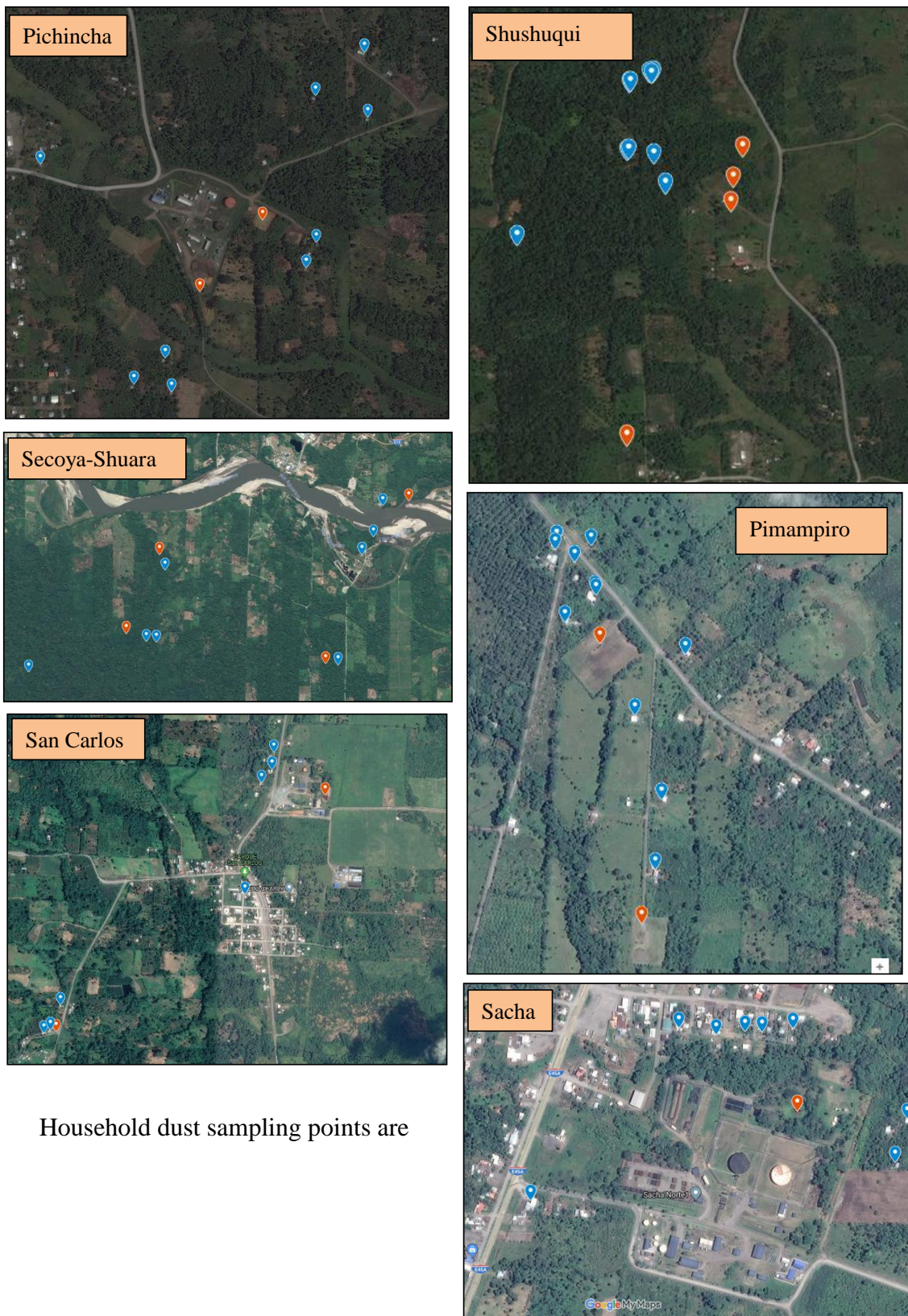
Table SI.2. Sampled zones, samples ID and location.

Zone (n)	Pollution sources	Sample	Distance (m)					Altitude (m)	Latitude, longitude
			Smok. ^a	Smok.	Waste basin	Rem. Zone ^b	Well		
Pichincha (9)	3	1	192		446			257	-0.040127, -76.576626
		2	305		533			252	-0.04076, -76.57735
		3	278		497			251	-0.04093, -76.57645
		4	763		484			253	0.03278, -76.57182
		5	624		356			257	-0.03435, -76.57174
		6	602		319			251	-0.03383, -76.57299
		7	289		143			249	-0.03797, -76.57322
		8	330		130			256	-0.03736, -76.57297
		9	544		582			486	256 -0.03548, -76.57959
Shushuqui (10)	4	12	516		446	398		1234	293 -0.02348, -76.58307
		13	516		446	398		1234	290 -0.02352, -76.5832
		14	516		446	398		1234	290 -0.02354, -76.58311
		15	531		472	442		1196	297 -0.02382, -76.5838
		16	531		472	442		1196	297 -0.02382, -76.5838
		17	388		368	385		954	284 -0.02591, -76.58387
		18	388		368	385		954	284 -0.02591, -76.58387
		19	307		280	304		935	281 -0.026, -76.58306
		20	232		226	292		845	283 -0.02693, -76.5827
		21	731		758	824		766	287 -0.02852, -76.58723
Secoya-Shuara (8)	4	22	183	858				2108	2897 ^c 270 -0.07122, -76.58266
		23	980	239				2076	3412 ^c 283 -0.0786, -76.58457
		24	1007	350				1963	3315 ^c 290 -0.07872, -76.58354
		30	1996	1192				3412	4731 ^c 262 -0.08101, -76.56473
		25	2430	2462				144	2012 ^c 260 -0.06462, -76.56017
		26	2607	3283				1915	294 ^c 277 -0.06786, -76.56116
		27	2462	3042				1558	594 ^c 275 -0.06966, -76.56232
		28	2334	2848				1321	830 ^c 276 -0.08174, -76.59671
Pimampiro (11)	2	31	90	668					270 -0.33704, -76.85492
		55	90	668					270 -0.33709, -76.8549
		32	174	750					274 -0.33649,

		33	215	788		274	-76.85529 -0.33611, -76.85563
		56	215	788		274	-0.33611, -76.85563
		34	198	771		274	-0.33619, -76.855
		35	173	563		275	-0.33819, -76.85325
		36	155	433		272	-0.3393, -76.85419
		37	78	629		272	-0.3376, -76.85548
		45	341	245		268	-0.3718, -76.88225
		46	465	99		267	-0.37266, -76.88234
		38	350		1947	275	-0.38567, -76.89363
		39	309		1834	263	-0.38552, -76.8933
San Carlos (7)	2	40	1996		69	266	-0.38429, -76.89281
		41	1963		32	267	-0.37881, -76.88367
		42	1834		131	272	-0.37331, -76.88286
		43	650		1271	273	-0.34086, -76.8537
		44	351		1770	270	-0.34216, -76.85382
		47	608			277	-0.31055, -76.86167
		48	233			272	-0.30894, -76.85424
		49	240			277	-0.3098, -76.85447
Sacha (8)	1	50	310			271	-0.30715, -76.85875
		51	236			283	-0.30729, -76.85801
		52	204			276	-0.30722, -76.85744
		53	182			279	-0.30724, -76.85711
		54	173			266	-0.30716, -76.85649
Villano (2)	_d	57				1041	
		58				1041	

^a Smokestack; ^b Remediation zone (an open-air place where oil and contaminated water and soil are mixed with clean soil in order to mitigate and isolate it; nevertheless, rain water usually lixiviates the oil and eventually this reaches the surface water bodies such as streams and main rivers); ^c Corresponding to smokestack from Shuara; ^d No close pollution source of those features.

Figure SI.1. Satellite images of the sampling points and pollution sources.



Household dust sampling points are

Table SI.3. TEF values for the studied PAHs.

PAH	IARC Group ^a	TEF Current values ^c
Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracene	2A	5
Benzo[<i>a</i>]pyrene	1	1
Benzo[<i>a</i>]anthracene	2B	0,1
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	2B	0,1
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	2B	0,1
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	2B	0,1
Anthracene	3	0,01
Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	3	0,01
Chrysene	2B	0,01
Acenaphthene	3	0,001
Acenaphthylene	N.A. ^b	0,001
Fluoranthene	3	0,001
Fluorene	3	0,001
Naphthalene	2B	0,001
Phenanthrene	3	0,001
Pyrene	3	0,001

^a "Polycyclic aromatic hydrocarbons Factsheet", 4th edition. Donata Lerda, JRC European Commission.

^b Not applicable (not IARC classification).

^c Nisbet et al., 1992 [234];

Polycyclic aromatic hydrocarbons Factsheet, 4th edition. Donata Lerda, JRC European Commission (https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/Factsheet%20PAH_0.pdf)

Table SI.4a. Raw concentrations for target PAHs (ng g⁻¹).

	Nap	Ace	Acp	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	Bzt	Crh	Bb F	Bk F	Ba P	Icd P	Dah A	Bghi P
PI1	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	40	34	n.q.	<MQL	7	9	124	90	95	58	<MQL	41
PI2	136	<MQL	<MQL	<MQL	48	33	64	250	6	8	126	90	104	61	<MQL	86
PI3	245	<MQL	<MQL	<MQL	104	50	228	289	217	291	414	189	317	206	153	195
PI4	48	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	31	n.q.	6	7	n.q.	127	97	97	58	<MQL	40
PI5	33	<MQL	<MQL	<MQL	13	32	26	173	5	n.q.	128	90	96	59	121	41
PI6	86	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	31	<MQL	<MQL	n.q.	<MQL	120	88	93	55	<MQL	35
PI7	<MQL	<MQL	<MQL	17	235	44	17	31	32	183	141	91	99	58	121	46
PI8	119	<MQL	<MQL	<MQL	74	35	99	261	27	67	147	96	114	66	123	78
PI9	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	8	62	25	20	6	7	121	88	93	110	<MQL	36
SH1	<MQL	57	57	65	376	69	94	222	108	629	166	93	110	115	<MQL	50
SH2	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	11	62	11	16	6	15	123	89	93	110	<MQL	37
SH3	<MQL	<MQL	<MQL	n.q.	11	62	12	9	n.q.	<MQL	120	88	93	110	<MQL	36
SH4	14	6	<MQL	n.q.	43	64	64	99	53	138	188	108	131	145	130	75
SH5	<MQL	n.q.	<MQL	<MQL	16	64	35	59	29	60	155	97	106	135	125	88
SH6	126 2	551	<MQL	173	388	89	176	219	48	128	150	95	109	126	123	78
SH7	<MQL	4	<MQL	n.q.	41	<MQL	67	58	8	39	130	90	94	<MQL	<MQL	42
SH8	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	23	24	31	40	13	225	98	62	98	114	<MQL	31
SH9	n.q.	<MQL	<MQL	<MQL	11	24	73	87	38	59	120	71	120	129	124	45
SH10	767	47	136 5	16	73	33	85	78	24	49	107	65	103	126	125	62
SE1	<MQL	<MQL	17	n.q.	138	27	103	119	24	43	107	66	109	121	126	46
SE2	<MQL	<MQL	371	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	78	58	92	<MQL	<MQL	24
SE3	84	<MQL	526	<MQL	<MQL	<MQL	23	142	<MQL	<MQL	81	59	94	110	<MQL	27
SE8	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	21	14	9	6	10	86	62	96	115	123	30
SE4	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	21	16	27	5	18	86	60	96	112	<MQL	28
SE5	<MQL	<MQL	<MQL	n.q.	121	32	268	233	163	321	357	147	218	240	167	166
SE6	159	30	<MQL	n.q.	27	24	33	27	27	45	201	96	169	284	172	255
SE7	88		257	<MQL	<MQL	21	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	78	58	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
PM1	<MQL	<MQL	99	<MQL	n.q.	23	52	107	24	46	126	74	147	185	125	235
PM2	<MQL	394	109	424	280 7	181	362	908	230	135 3	282	88	186	146	143	94
PM3	<MQL	19	<MQL	27	114 8	45	357 5	1747 6	43	186	214	78	714	527	131	4821
PM4	<MQL	<MQL	213	n.q.	51	31	107	144	174	344	286	128	152	181	149	95
PM5	70	<MQL	344	n.q.	23	22	16	22	10	16	88	61	97	111	121	29
PM6	<MQL	<MQL	183	<MQL	<MQL	<MQL	9	10	5	7	86	60	95	112	<MQL	32
PM7	<MQL	<MQL	<MQL	n.q.	30	n.q.	28	<MQL	27	40	93	56	72	133	123	64
PM8	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	15	60	44	43	<MQL	<MQL	10
PM9	<MQL	8	<MQL	n.q.	52	<MQL	n.q.	<MQL	10	31	66	46	47	<MQL	<MQL	13
PM10	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	60	44	44	<MQL	<MQL	13
PM11	<MQL	305 2	<MQL	147 4	433 8	343	313	1262	231 5	191 4	230	64	112	122	143	66
SA1	119 9	30	162	n.q.	<MQL	<MQL	<MQL	n.q.	<MQL	64	46	45	111	<MQL	13	
SA2	217	n.q.	<MQL	n.q.	97	<MQL	31	14	17	154	81	48	53	115	<MQL	21
SA3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	7	n.q.	65	46	47	<MQL	<MQL	13
SA4	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	n.q.	n.q.	61	44	44	<MQL	<MQL	11
SA5	493	30	<MQL	n.q.	4	<MQL	<MQL	<MQL	9	39	69	46	47	113	121	17
SA6	<MQL	253	<MQL	165	913	32	54	232	108	534	94	49	70	119	123	32
SA7	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	18	57	87	51	58	118	<MQL	21
SC1	640	62	<MQL	18	81	16	138	134	60	139	145	73	97	172	146	157
SC2	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	n.q.	<MQL	64	45	46	113	<MQL	23
SC3	251	60	<MQL	13	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	9	17	67	47	46	112	<MQL	13
SC4	<MQL	27	344	n.q.	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	n.q.	5	65	46	45	111	<MQL	14
SC5	<MQL	101	<MQL	111	582	15	70	26	55	182	106	58	61	120	125	27
SC6	703	98	857	77	196	n.q.	60	93	20	119	74	47	50	113	122	23
SC7	460	40	<MQL	n.q.	13	<MQL	<MQL	<MQL	5	11	64	45	45	110	<MQL	12
SC8	<MQL	13	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	n.q.	<MQL	61	44	<MQL	<MQL	<MQL	11
VII	<MQL	8	812	n.q.	20	<MQL	91	812	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	14
VI2	201	76	<MQL	32	7	n.q.	<MQL	<MQL	5	5	63	46	44	110	<MQL	12

n.q. = not quantified (<MQL but >MDL)

Table SI.4b. Raw concentrations for target plasticisers (ng g⁻¹).

	DMP	DEP	OP	DiBP	NP	DBP	BPA	BBzP	DEHP
PI1	n.q.	<MQL	<MQL	225	<MQL	255	125	<MQL	121744
PI2	n.q.	<MQL	43	5845	25	23204	233	<MQL	100492
PI3	n.q.	<MQL	<MQL	146	<MQL	9917	31	<MQL	169806
PI4	36	<MQL	n.q.	7746	<MQL	17868	143	<MQL	108590
PI5	66	<MQL	n.q.	1081	27	1357	504	25	269253
PI6	<MQL	<MQL	n.q.	107	<MQL	n.q.	529	<MQL	23764
PI7	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	1546	43	<MQL	404162
PI8	<MQL	<MQL	<MQL	667	<MQL	3585	283	<MQL	252409
PI9	n.q.	<MQL	n.q.	5360	34	6913	1294	<MQL	113999
SH1	18	<MQL	<MQL	987	<MQL	3787	5936	56	371818
SH2	36	718	n.q.	894	<MQL	838	311	<MQL	42865
SH3	<MQL	539	n.q.	317	<MQL	98	405	<MQL	17267
SH4	38	2162	<MQL	276	<MQL	52674	884	<MQL	647079
SH5	<MQL	<MQL	<MQL	322	<MQL	2635	3509	<MQL	426629
SH6	83	<MQL	<MQL	1151	<MQL	7960	952	50	541249
SH7	22	<MQL	<MQL	1188	<MQL	1766	508	<MQL	351977
SH8	180	1452	n.q.	<MQL	<MQL	<MQL	1337	155	154272
SH9	18	299	<MQL	518	<MQL	14589	1605	36752	1096014
SH10	n.q.	7806	50	60	<MQL	<MQL	4091	76	162055
SE1	96	752	<MQL	1837	<MQL	1434	10419	28	396256
SE2	n.q.	355	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	672	<MQL	491789
SE3	<MQL	43	<MQL	<MQL	<MQL	315	483	<MQL	9676
SE8	31	373	23	275	41	2414	3607	269	240533
SE4	<MQL	653	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	1412	226	31832
SE5	20	<MQL	<MQL	1358	<MQL	4916	1216	1511	202640
SE6	102	757	<MQL	<MQL	<MQL	99	10321	<MQL	176522
SE7	<MQL	357	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	478	<MQL	13418
PM1	34	375	<MQL	2185	<MQL	2060	2856	72	113934
PM2	<MQL	617	<MQL	58	<MQL	248	403	15	90175
PM3	<MQL	<MQL	<MQL	225	<MQL	<MQL	4984	30	<MQL
PM4	94	1381	<MQL	<MQL	<MQL	2193	298	<MQL	95294
PM5	<MQL	1051	n.q.	<MQL	<MQL	1015	443	27	14862
PM6	n.q.	2719	<MQL	494	<MQL	24514	532	140	329730
PM7	163	<MQL	<MQL	<MQL	51	625	873	<MQL	104879
PM8	<MQL	<MQL	<MQL	98	<MQL	1904	<MQL	<MQL	217290
PM9	n.q.	<MQL	<MQL	189	<MQL	4206	209	n.q.	405890
PM10	62	<MQL	<MQL	382	<MQL	742	448	<MQL	60265
PM11	<MQL	<MQL	<MQL	624	<MQL	3454	747	<MQL	228435
SA1	n.q.	12671	<MQL	21	<MQL	213	4032	100	111118
SA2	<MQL	<MQL	<MQL	382	<MQL	1802	1154	11	332507
SA3	n.q.	<MQL	<MQL	2203	n.q.	6362	269	<MQL	355998
SA4	25	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	61	2592	<MQL	171677
SA5	51	2563	<MQL	1395	<MQL	905	1178	74	439570
SA6	<MQL	<MQL	<MQL	294	<MQL	12537	4525	33	894318
SA7	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	39869
SC1	n.q.	<MQL	<MQL	110	64	1559	6558	<MQL	147490
SC2	<MQL	2220	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	500	<MQL	8463
SC3	50	<MQL	<MQL	111	<MQL	54	362	<MQL	51474
SC4	205	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	246	171	<MQL	67363
SC5	25	<MQL	<MQL	32654	<MQL	2963	1588	17	164703
SC6	37	<MQL	<MQL	659	<MQL	12888	1331	126	258528
SC7	132	<MQL	<MQL	936	<MQL	1009	1836	<MQL	255798
SC8	51	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	531	143	<MQL	57754
VII	<MQL	215	<MQL	36	101	58	2460	<MQL	19563
VI2	21	731	<MQL	494	<MQL	196	936	<MQL	169736

n.q. = not quantified (<MQL but >MDL)

Table SI.4c. Raw concentrations for target OPFRs (ng g⁻¹).

	TDCEP	TDCPP	TPhP	TBOEP	EHDPhP	TEHP	o,o,o-TCP	o,m,p-TCP	p,p,p-TCP
PI1	n.q.	<MQL	17	256	<MQL	5	<MQL	20	n.q.
PI2	n.q.	<MQL	34	<MQL	<MQL	4	<MQL	<MQL	<MQL
PI3	n.q.	<MQL	13	256	<MQL	3	<MQL	58	47
PI4	<MQL	<MQL	11	334	<MQL	12	<MQL	<MQL	<MQL
PI5	n.q.	25	207	277	75	294	<MQL	<MQL	<MQL
PI6	<MQL	<MQL	n.q.	230	n.q.	5	<MQL	<MQL	<MQL
PI7	<MQL	<MQL	9	<MQL	15	125	<MQL	<MQL	<MQL
PI8	<MQL	<MQL	27	329	23	23	<MQL	<MQL	<MQL
PI9	13	18	9	<MQL	<MQL	103	13	27	34
SH1	13	31	42	114	51	184	<MQL	<MQL	<MQL
SH2	<MQL	n.q.	n.q.	45	<MQL	101	20	39	39
SH3	<MQL	179	<MQL	<MQL	<MQL	87	<MQL	<MQL	<MQL
SH4	<MQL	878	36	99	<MQL	122	<MQL	<MQL	<MQL
SH5	14	16	19	<MQL	<MQL	122	<MQL	<MQL	<MQL
SH6	n.q.	124	37	<MQL	95	153	13	27	<MQL
SH7	n.q.	33	34	<MQL	21	143	31	65	103
SH8	19	<MQL	15	789	102	154	14	28	<MQL
SH9	n.q.	<MQL	381	192	43	35	13	24	38
SH10	n.q.	<MQL	<MQL	<MQL	21	57	29	54	<MQL
SE1	n.q.	<MQL	39	380	25	88	8	14	18
SE2	<MQL	<MQL	12	<MQL	<MQL	29	<MQL	<MQL	<MQL
SE3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	3	5	794	28	n.q.
SE8	55	<MQL	6856	498	7	62	31	60	80
SE4	<MQL	<MQL	9	<MQL	15	283	<MQL	<MQL	n.q.
SE5	<MQL	<MQL	16	<MQL	14	106	<MQL	n.q.	<MQL
SE6	16	<MQL	69	553	46	143	14	29	50
SE7	<MQL	<MQL	15	115	6	3	<MQL	n.q.	n.q.
PM1	n.q.	<MQL	32	162	12	11	<MQL	<MQL	<MQL
PM2	<MQL	<MQL	16	<MQL	29	58	18	25	28
PM3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	56	8	<MQL	<MQL	<MQL
PM4	<MQL	<MQL	9	<MQL	10	89	38	82	113
PM5	38	39	<MQL	<MQL	<MQL	7	<MQL	<MQL	<MQL
PM6	n.q.	<MQL	238	<MQL	95	66	<MQL	n.q.	<MQL
PM7	168	14	29	294	<MQL	6	<MQL	<MQL	<MQL
PM8	104	<MQL	63	<MQL	<MQL	27	9	8	<MQL
PM9	119	11	90	<MQL	16	120	<MQL	<MQL	<MQL
PM10	<MQL	<MQL	17	<MQL	<MQL	<MQL	38	62	74
PM11	100	13	43	<MQL	52	82	<MQL	<MQL	<MQL
SA1	107	<MQL	n.q.	<MQL	<MQL	3	<MQL	<MQL	<MQL
SA2	109	63	20	871	54	233	<MQL	52	67
SA3	100	<MQL	532	<MQL	<MQL	22	<MQL	<MQL	<MQL
SA4	99	<MQL	136	360	<MQL	24	<MQL	<MQL	<MQL
SA5	102	<MQL	68	<MQL	22	83	<MQL	<MQL	<MQL
SA6	109	42	78	4056	273	2909	<MQL	n.q.	19
SA7	99	<MQL	21	<MQL	<MQL	47	<MQL	<MQL	<MQL
SC1	115	n.q.	30	<MQL	<MQL	17	<MQL	<MQL	<MQL
SC2	99	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SC3	100	<MQL	23	295	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SC4	<MQL	599	n.q.	334	<MQL	n.q.	<MQL	<MQL	<MQL
SC5	106	12	22	1008	n.q.	24	<MQL	<MQL	<MQL
SC6	121	<MQL	32	417	<MQL	<MQL	28	46	50
SC7	101	<MQL	27	291	120	37	<MQL	<MQL	<MQL
SC8	<MQL	15	n.q.	<MQL	<MQL	22	<MQL	<MQL	<MQL
VII	158	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
VI2	<MQL	<MQL	9	290	<MQL	<MQL	29	57	49

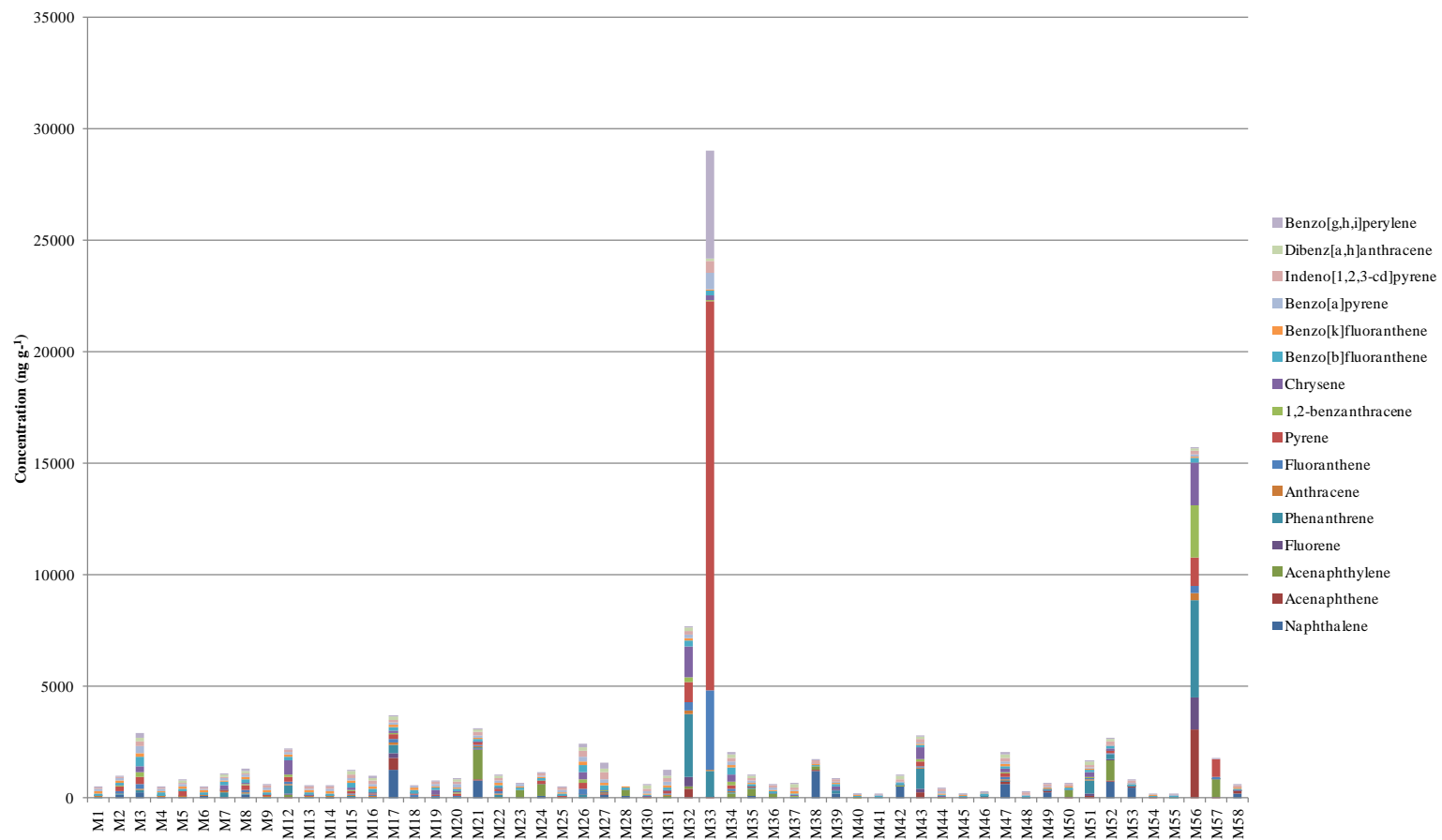
n.q. = not quantified (<MQL but >MDL)

Table SI.4d. Raw concentrations for target pesticides (ng g⁻¹).

	α -HCH	β -HCH	δ -HCH	γ -HCH	Mal	Chlo	Chlp	2,4'-DDE	α -endo	4,4'-DDE	2,4'-DDD	β -endo	2,4'-DDT + 4,4'-DDD	α -HCH
PI1	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
PI2	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	81	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
PI3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	155	<MQL	<MQL	<MQL	2	<MQL	<MQL	103	<MQL
PI4	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	1264	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
PI5	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	213	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
PI6	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	69	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
PI7	<MQL	<MQL	<MQL	29	97	94	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
PI8	<MQL	<MQL	<MQL	23	103	332	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
PI9	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	97	84	<MQL	<MQL	<MQL	11	<MQL	<MQL	106	<MQL
SH1	<MQL	<MQL	<MQL	23	222	242	36	<MQL	<MQL	8	<MQL	<MQL	106	<MQL
SH2	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	122	77	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	96	<MQL
SH3	<MQL	<MQL	<MQL	23	283	96	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	107	<MQL
SH4	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	103	256	<MQL	<MQL	<MQL	23	<MQL	<MQL	95	<MQL
SH5	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	100	974	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	95	<MQL
SH6	<MQL	<MQL	<MQL	23	168	8301	<MQL	<MQL	196	12	<MQL	755	128	<MQL
SH7	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	597	44176	<MQL	<MQL	826	4	<MQL	3580	115	<MQL
SH8	<MQL	<MQL	<MQL	23	<MQL	132	<MQL	<MQL	<MQL	233	20	<MQL	381	<MQL
SH9	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	66	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	97	<MQL
SH10	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	135	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SE1	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	57	<MQL	<MQL	<MQL	15	<MQL	<MQL	109	<MQL
SE2	<MQL	<MQL	<MQL	23	<MQL	44	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SE3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SE8	6	37	27	25	<MQL	54	60	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	96	6
SE4	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	176	<MQL	<MQL	<MQL	14	<MQL	43	135	<MQL
SE5	<MQL	<MQL	<MQL	23	<MQL	105	<MQL	<MQL	<MQL	354	47	4	746	<MQL
SE6	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	79	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	96	<MQL
SE7	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	38	<MQL	<MQL	<MQL	7	<MQL	<MQL	106	<MQL
PM1	6	<MQL	<MQL	23	<MQL	46	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	6
PM2	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	34748	923	<MQL	<MQL	n.q.	314	26	300	540	<MQL
PM3	6	<MQL	28	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	53	<MQL	6
PM4	<MQL	36	<MQL	<MQL	<MQL	13873	<MQL	<MQL	<MQL	21	<MQL	<MQL	104	<MQL
PM5	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	4726	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
PM6	<MQL	<MQL	<MQL	24	<MQL	4901	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	95	<MQL
PM7	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	100	713	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	98	<MQL
PM8	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	105	1698	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
PM9	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	103	538	<MQL	<MQL	219	<MQL	<MQL	873	<MQL	<MQL
PM10	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	190	82	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
PM11	<MQL	<MQL	<MQL	23	<MQL	596	63	<MQL	51	27	4	613	139	<MQL
SA1	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	559	<MQL	<MQL	12	62	<MQL	36	131	<MQL
SA2	<MQL	<MQL	<MQL	23	136	6519	<MQL	<MQL	1811	114	24	10660	380	<MQL
SA3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	100	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SA4	8	<MQL	<MQL	<MQL	100	274	<MQL	<MQL	<MQL	22	<MQL	<MQL	152	8
SA5	<MQL	<MQL	27	23	108	19947	<MQL	<MQL	42	622	70	409	945	<MQL
SA6	<MQL	<MQL	<MQL	23	<MQL	19657	<MQL	<MQL	31	24	<MQL	217	136	<MQL
SA7	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	711	<MQL	<MQL	48	213	5	277	287	<MQL
SC1	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	131	104	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SC2	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	100	360	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SC3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	98	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SC4	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	103	160	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SC5	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	117	6364	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SC6	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	116	152	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SC7	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	99	540	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
SC8	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	134	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
VII	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
VI2	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	108	161	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL

n.q. = not quantified (<MQL but >MDL)

Figure SI.2. Total load plot for PAHs (ng g⁻¹).



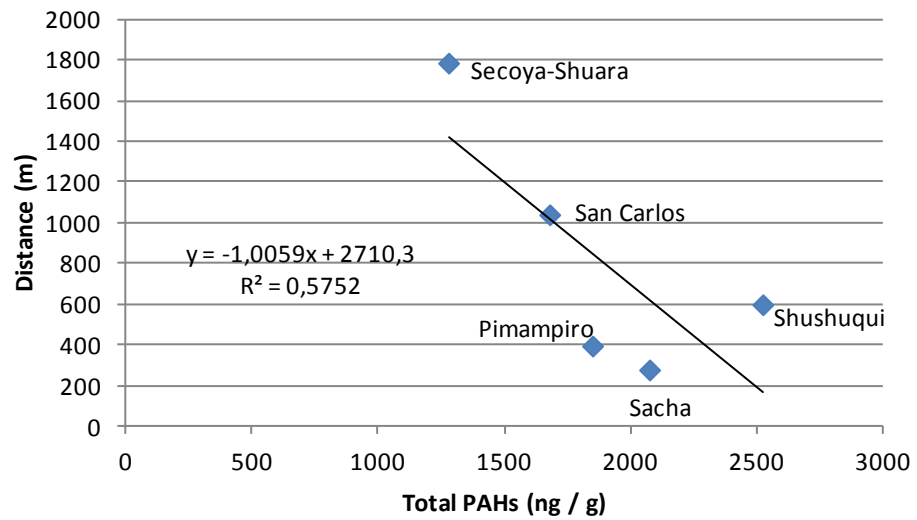


Figure SI.3. Graphical correlation between Σ PAHs and the average distance (m) to each pollution source.

Table SI.5. Spearman's correlation matrices for Pichincha, Shushuqui, Secoya-Shuara, Pimampiro, San Carlos and Sacha areas.

PICHINCHA	Ac e	A cp	Ant	BaP	BbF	BghiP	BkF	Chr	DahA	Phe	Flt	Flu	IcdP	Nap	Pyr	Σ HAPs	Bzt	Σ TEQs
Acenaphthene	1																	
Acenaphthylene	-	1																
Anthracene	-	-	1															
Benzo[a]pyrene	-	-	0.2167	1														
Benzo[b]fluoranthene	-	-	0.3667	0.8667*	1													
Benzo[g,h,i]perylene	-	-	0.3833	0.9167*	0.8000*	1												
Benzo[k]fluoranthene	-	-	0.2167	0.8667*	0.8667*	0.7000*	1											
Chrysene	-	-	0.7289*	0.6611*	0.6442	0.7289*	0.5085	1										
Dibenz[a,h]anthracene	-	-	0.4564	0.7303*	0.9129*	0.6938*	0.6390	0.6871*	1									
Phenanthrene	-	-	0.6109	0.7280*	0.7364*	0.8368*	0.5105	0.9192*	0.7517*	1								
Fluoranthene	-	-	0.5439	0.7364*	0.7197*	0.8452*	0.5607	0.5617	0.6967*	0.6345	1							
Fluorene	-	-	0.2739	0.1369	0.2739	0.1369	0.1369	0.4178	0.3000	0.5500	-0.1375	1						
Indeno[1.2.3-cd]pyrene	-	-	0.7667*	0.4000	0.4333	0.5833	0.3000	0.5255	0.4747	0.4603	0.8703*	0.2739	1					
Naphthalene	-	-	-0.1526	0.6950*	0.3899	0.5764	0.4916	0.1897	0.3528	0.1787	0.5703	0.4178	0.3221	1				
Pyrene	-	-	0.4519	0.8285*	0.8034*	0.8787*	0.6527*	0.5617	0.7700*	0.6765*	0.9706*	0.0000	0.7448*	0.6298	1			
Σ HAPs	-	-	0.5333	0.8333*	0.8500*	0.8333*	0.6833*	0.6781*	0.8581*	0.7782*	0.8703*	0.2739	0.6333	0.5255	0.9456*	1		
1.2-benzanthracene	-	-	0.6667*	0.6333	0.7333*	0.5833	0.7167*	0.8815*	0.6755*	0.7531*	0.4268	0.4108	0.4000	0.0678	0.4435	0.5833	1	
Σ TEQs	-	-	0.4667	0.8667*	0.9667*	0.8500*	0.8000*	0.6611*	0.9129*	0.7782*	0.8368*	0.2739	0.5667	0.4407	0.9121*	0.9500*	0.6667*	1

SHUSHUQUI	Ace	Acp	Ant	BaP	BbF	BghiP	BkF	Chr	DahA	Phe	Flt	Flu	IcdP	Nap	Pyr	ΣHAPs	Bzt	ΣTEQs
Acenaphthene	1																	
Acenaphthylene	0.5266	1																
Anthracene	0.5065	0.129 7	1															
Benzo[a]pyrene	0.3127	0.147 0	0.3212	1														
Benzo[b]fluoranthene	0.3814	- 5	0.6121	0.5758	1													
Benzo[g,h,i]perylene	0.4377	0.181 6	0.6000	0.6364 *	0.6606 *	1												
Benzo[k]fluoranthene	0.3439	- 2	0.6606 *	0.4424	0.9515 *	0.7091 *	1											
Chrysene	0.2939	0.207 6	0.4061	0.6970 *	0.3939	0.3212	0.2606	1										
Dibenz[a,h]anthracene	0.1601	0.147 6	0.1746	0.6400 *	0.2780	0.7435 *	0.3297	0.1746	1									
Phenanthrene	0.8442*	0.510 3	0.4182	0.5273	0.3939	0.5515	0.3212	0.6364 *	0.2780	1								
Fluoranthene	0.7629*	0.510 3	0.2848	0.6121	0.2970	0.5636	0.1879	0.4545	0.3039	0.8424*	1							
Fluorene	0.8418*	0.575 0	0.6009	0.3141	0.3755	0.5804	0.3277	0.1502	0.1821	0.6964*	0.7920*	1						
Indeno[1.2.3-cd]pyrene	0.0813	0.008 6	0.4182	0.8424 *	0.4667	0.7697 *	0.4667	0.5030	0.8599*	0.2970	0.3333	0.1775	1					
Naphthalene	0.7001*	0.266 1	0.3803	0.3654	0.1417	0.5742	0.2312	0.1715	0.6125*	0.6786*	0.5593	0.5964	0.4399	1				
Pyrene	0.6628*	0.397 9	0.4909	0.8788 *	0.6121	0.6848 *	0.4667	0.6970 *	0.4461	0.8061*	0.8667*	0.6828 *	0.6242*	0.4996	1			
ΣHAPs	0.6566*	0.527 6	0.5758	0.6848 *	0.3576	0.7576 *	0.3091	0.6000	0.5883	0.8303*	0.7818*	0.7306 *	0.6606*	0.7531 *	0.8424*	1		
1.2-benzanthracene	0.5128	0.302 7	0.5273	0.9394 *	0.6606 *	0.6727 *	0.5152	0.8061 *	0.4849	0.7091*	0.7212*	0.5121	0.7333*	0.3952	0.9636*	0.7939*	1	
ΣTEQs	0.0813	0.008 6	0.3455	0.8788 *	0.4182	0.7091 *	0.3939	0.4909	0.8469*	0.2848	0.3697	0.1775	0.9879*	0.4399	0.6485*	0.6485*	0.7455*	1

SEC-SHU	Ace	Acp	Ant	BaP	BbF	BghiP	BkF	Chr	DahA	Phe	Flt	F l u	IcdP	Nap	Pyr	ΣHAP s	Bzt	Σ T E Qs
Acenaphthene	1																	
Acenaphthylene	-0.3515	1																
Anthracene	0.2489	-0.6508	1															
Benzo[a]pyrene	0.4124	-0.7103	0.8264 *	1														
Benzo[b]fluoranthene	0.4124	-0.7357	0.8383 *	0.9524 *	1													
Benzo[g,h,i]perylene	0.5774	-0.7103	0.7785 *	0.9762 *	0.9286 *	1												
Benzo[k]fluoranthene	0.4124	-0.7357	0.8862 *	0.9762 *	0.9762 *	0.9524 *	1											
Chrysene	0.4226	-0.7798	0.8590 *	0.9515 *	0.9759 *	0.9271 *	0.9515 *	1										
Dibenz[a,h]anthracene	0.6151	-0.6284	0.8667 *	0.9132 *	0.8498 *	0.9386 *	0.9132 *	0.8708 *	1									
Phenanthrene	0.2835	-0.3342	0.8507 *	0.7910 *	0.7910 *	0.7638 *	0.7910 *	0.8106 *	0.8137*	1								
Fluoranthene	0.2489	-0.3828	0.7169 *	0.8743 *	0.8982 *	0.8264 *	0.8743 *	0.8345 *	0.7401*	0.8507*	1							
Fluorene												1						
Indeno[1.2.3-cd]pyrene	0.5808	-0.7273	0.8133 *	0.9701 *	0.9461 *	0.9940 *	0.9701 *	0.9327 *	0.9442*	0.7683*	0.8313*		1					
Naphthalene	0.6614	0.1889	-0.096	-0.1637	-0.0546	-0.0273	-0.0546	-0.1398	0.1017	-0.0938	-0.0823		0.0274	1				
Pyrene	0.0830	-0.1569	0.4759	0.7066 *	0.7306 *	0.6347	0.7066 *	0.6136	0.5104	0.6311	0.9277*		0.6386	-0.0549	1			
ΣHAPs	0.4124	-0.0381	0.4791	0.6667	0.5714	0.6429	0.6190	0.5367	0.6976*	0.6547	0.7425*		0.6228	0.1909	0.7425*	1		
1.2-benzanthracene	0.4149	-0.7273	0.8614 *	0.9940 *	0.9701 *	0.9701 *	0.9940 *	0.9572 *	0.9187*	0.7958*	0.8795*		0.9759*	-0.1098	0.7108*	0.6467	1	
ΣTEQs	0.4124	-0.7103	0.8264 *	1* *	0.9524 *	0.9762 *	0.9762 *	0.9515 *	0.9132*	0.7910*	0.8743*		0.9701*	-0.1637	0.7066*	0.6667	0.9940*	1

PIMAMPIRO	Ace	Acp	Ant	BaP	BbF	BghiP	BkF	Chr	DahA	Phe	Flt	Flu	IcdP	Nap	Pyr	Σ HAPs	Bzt	Σ TEQs
Acenaphthene	1																	
Acenaphthylene	-0.4622	1																
Anthracene	0.5979	0.187	1															
	*	2																
Benzo[a]pyrene	0.4015	0.386	0.8486	1														
		6	*															
Benzo[b]fluoranthene	0.4312	0.351	0.8581	0.8909	1													
		9	*	*														
Benzo[g,h,i]perylene	0.3618	0.218	0.7342	0.9273	0.8545	1												
		1	*	*	*													
Benzo[k]fluoranthene	0.3123	0.515	0.8295	0.9636	0.9455	0.8909	1											
		5	*	*	*	*												
Chrysene	0.6642	0.039	0.8867	0.7636	0.9000	0.7455	0.7818	1										
	*	7	*	*	*	*	*											
Dibenz[a,h]anthracene	0.4236	0.276	0.8783	0.8514	0.9770	0.8142	0.9072	0.9165	1									
		5	*	*	*	*	*	*										
Phenanthrene	0.7965	-	0.7222	0.5676	0.6699	0.4466	0.5304	0.8235	0.6595	1								
	*	0.147	*	*	*	*	*	*	*									
		1																
Fluoranthene	0.5353	0.160	0.8949	0.9358	0.9083	0.8991	0.8808	0.8624	0.9015	0.6808	1							
		1	*	*	*	*	*	*	*	*								
Fluorene	0.8574	-0.208	0.8246	0.5897	0.5839	0.4625	0.4856	0.7342	0.5976	0.8047	0.7468	1						
	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*							
Indeno[1.2.3-cd]pyrene	0.2651	0.220	0.6640	0.8899	0.8165	0.9817	0.8532	0.6881	0.7935	0.3521	0.8796	0.3909	1					
		1	*	*	*	*	*	*	*	*	*							
Naphthalene	-5.452	0.545	0.0000	0.0000	-0.1	-0.2	0.000	-0.2	-0.1024	-0.1024	-0.1009	-0.1908	-0.2018	1				
		2																
Pyrene	0.5353	0.248	0.9466	0.9212	0.8281	0.8188	0.8654	0.7863	0.8119	0.6333	0.9203	0.7692	0.7559	0.000	1			
		6	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0				
Σ HAPs	0.5403	0.188	0.9249	0.9273	0.8909	0.8727	0.8727	0.8818	0.8747	0.7258	0.9725	0.7516	0.8257	0.000	0.9537	1		
		4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	*			
1.2-benzanthracene	0.6642	0.059	0.8486	0.7727	0.9273	0.7545	0.7909	0.9636	0.9072	0.8560	0.8716	0.7342	0.6881	-0.2	0.7676	0.8727	1	
	*	5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		
Σ TEQs	0.5403	0.188	0.9249	0.9364	0.9000	0.8818	0.8818	0.8636	0.8747	0.7258	0.9725	0.7516	0.8257	0.000	0.9537	0.9909	0.8818	1
		4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	*	*	*	*

SAN CARLOS	Ace	Acp	Ant	BaP	BbF	BghiP	BkF	Chr	DahA	Phe	Flt	Flu	IcdP	Nap	Pyr	ΣHAPs	Bzt	ΣTEQs
Acenaphthene	1																	
Acenaphthylene	0.2252	1																
Anthracene	0.5112	0.2118	1															
Benzo[a]pyrene	0.3349	-	0.1482	1														
Benzo[b]fluoranthene	0.3349	-	0.1482	1*	1													
Benzo[g,h,i]perylene	0.4335	-	0.4077	0.9286*	0.9286*	1												
Benzo[k]fluoranthene	0.2167	0.0000	0.1853	0.8571*	0.8571*	0.8571*	1											
Chrysene	0.3476	-	0.4231	0.9266*	0.9266*	0.9636*	0.7783*	1										
Dibenz[a,h]anthracene	0.8847*	-	0.4160	0.5345	0.5345	0.5345	0.2227	0.5547	1									
Phenanthrene	0.5761	-	0.5929	0.6699	0.6699	0.8078*	0.3941	0.8383*	0.7372*	1								
Fluoranthene	0.3686	-	0.6934	0.6682	0.6682	0.8018*	0.4900	0.8321*	0.5000	0.8847*	1							
Fluorene	0.6757	-	0.6355	0.6124	0.6124	0.6124	0.4082	0.6355	0.7638*	0.6757	0.7638*	1						
Indeno[1.2.3-cd]pyrene	0.4374	-	0.3740	0.9370*	0.9370*	0.9550*	0.9190*	0.9349*	0.5394	0.6760	0.6742	0.6179	1					
Naphthalene	0.3370	-	0.1431	-0.2561	-0.2561	0.0197	-0.0394	-0.1636	0	0.0761	-0.1474	-0.3378	-0.0795	1				
Pyrene	0.3686	-	0.6934	0.6682	0.6682	0.8018*	0.4900	0.8321*	0.5000	0.8847*	1*	0.7638*	0.6742	-	1			
ΣHAPs	0.8669*	-	0.4082	0.5559	0.5000	0.5000	0.6786	0.5357	0.5189	0.6682	0.6305	0.5345	0.6124	0.6307	0.4926	0.5345	1	
1.2-benzanthracene	0.2883	-	0.1496	0.9910*	0.9910*	0.9009*	0.8108*	0.9349*	0.5394	0.6760	0.6742	0.6179	0.9182*	-	0.6742	0.4144	1	
ΣTEQs	0.7093	-	0.2594	0.8571*	0.8571*	0.8571*	0.7143*	0.8154*	0.8018*	0.7290	0.5345	0.6124	0.8829*	0.0985	0.5345	0.7500*	0.8289*	1

SACHA	Ace	Acp	Ant	BaP	BbF	BghiP	BkF	Chr	DahA	Phe	Flt	Flu	IcdP	Nap	Pyr	ΣHAPs	Bzt	ΣTEQs
Acenaphthene	1																	
Acenaphthylene	0.1870	1																
Anthracene	0.3593	0.000 0	1															
Benzo[a]pyrene	0.6667	0.046 8	0.4910	1														
Benzo[b]fluoranthene	0.8095 *	0.155 9	0.4791	0.9286 *	1													
Benzo[g,h,i]perylene	0.4762	0.015 6	0.5389	0.9524 *	0.8333 *	1												
Benzo[k]fluoranthene	0.8095 *	0.155 9	0.4791	0.9286 *	1*	0.8333 *	1											
Chrysene	0.9524 *	0.046 8	0.3713	0.8095 *	0.9048 *	0.6667	0.9048 *	1										
Dibenz[a,h]anthracene	0.7910 *	0.053 6	0.7546 *	0.8729 *	0.8729 *	0.7910 *	0.8729 *	0.8456 *	1									
Phenanthrene	0.8752 *	0.141 2	0.5040	0.6722	0.6722	0.5581	0.6722	0.8498 *	0.8428 *	1								
Fluoranthene	0.8625 *	- 0,008 3	0.5551	0.8752 *	0.9386 *	0.7230 *	0.9386 *	0.9132 *	0.9300 *	0.7500 *	1							
Fluorene	0.9386 *	0.141 2	0.4402	0.7991 *	0.8625 *	0.6215	0.8625 *	0.9132 *	0.8428 *	0.8311 *	0.9189 *	1						
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.6667	0.046 8	0.4910	1*	0.9286 *	0.9524 *	0.9286 *	0.8095 *	0.8729 *	0.6722	0.8752 *	0.7991 *	1					
Naphthalene	0.5073	0.290 6	- 0,0447	0.3551	0.4186	0.1522	0.4186	0.4820	0.4359	0.4662	0.4932	0.3986	0.3551	1				
Pyrene	0.7638 *	0.214 3	0.6860	0.8456 *	0.8456 *	0.7365 *	0.8456 *	0.7910 *	0.9688 *	0.8137 *	0.9009 *	0.8137 *	0.8456 *	0.5958	1			
ΣHAPs	0.8333 *	0.436 4	0.3593	0.6905 *	0.7619 *	0.5714	0.7619 *	0.8333 *	0.7910 *	0.8625 *	0.7357 *	0.7357 *	0.6905 *	0.7230 *	0.8456 *	1		
1,2-benzanthracene	0.9027 *	- 0,063 9	0.4418	0.8051 *	0.8783 *	0.6343	0.8783 *	0.9515 *	0.8944 *	0.8188 *	0.9618 *	0.8838 *	0.8051 *	0.6109	0.8665 *	0.8051 *	1	
ΣTEQs	0.7857 *	- 0,062 3	0.3832	0.9524 *	0.9286 *	0.8333 *	0.9286 *	0.9048 *	0.8729 *	0.7357 *	0.9386 *	0.8625 *	0.9524 *	0.5073	0.8456 *	0.7381 *	0.9271 *	1

Figure SI.4. Profiles for PAHs mean values in each zone of study.

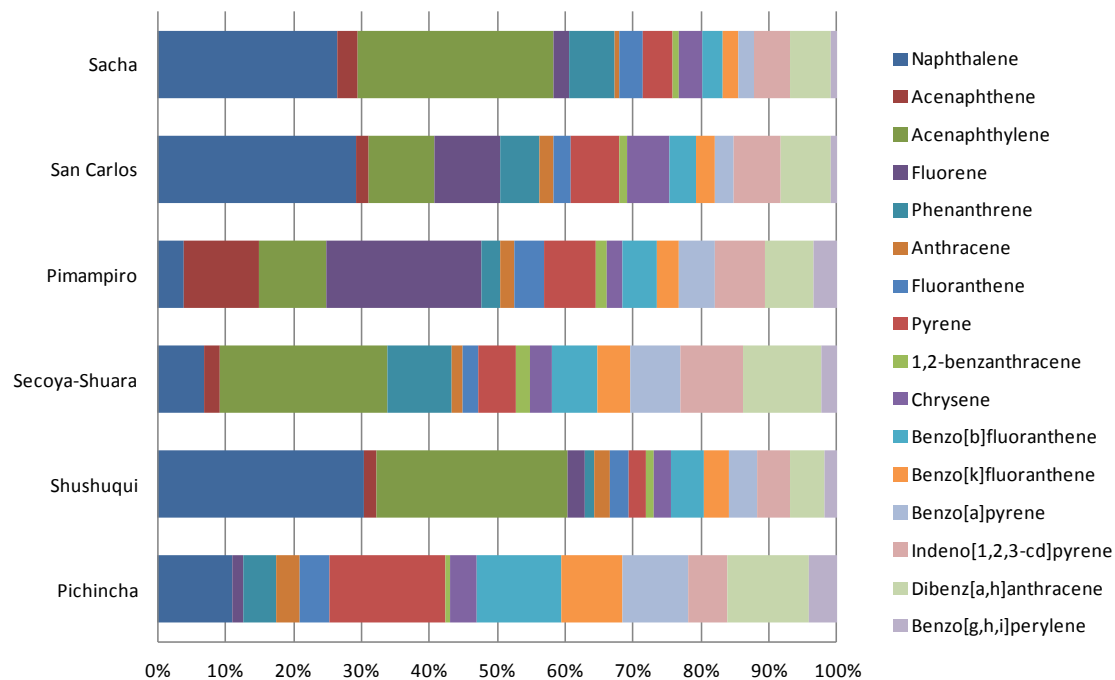


Figure SI.5. LMW to HMW PAHs ratios indicating petrogenic or pyrogenic sources.

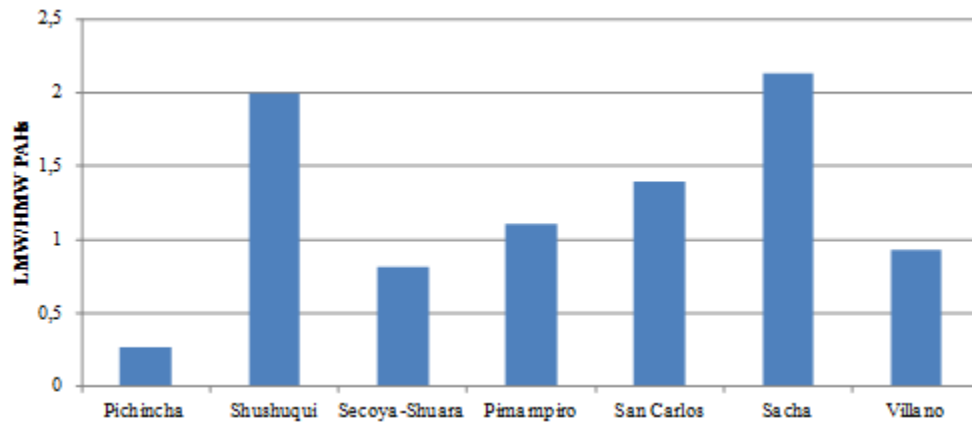


Table SI.6. TEQ_{BaP} values calculated for toxicity and risk assessment from median individual PAHs values.

Zone	TEQ _{BaP} (ng/g)
Pichincha	455,006506
Shushuqui	461,888252
Secoya-Shuara	517,611267
Pimampiro	655,988293
San Carlos	255,862904
Sacha	325,731089
Villano	41,8475417

Figure SI.6. Graphical correlation showing TEQ_{BaP} Vs. Total PAHs, both in ng g⁻¹.

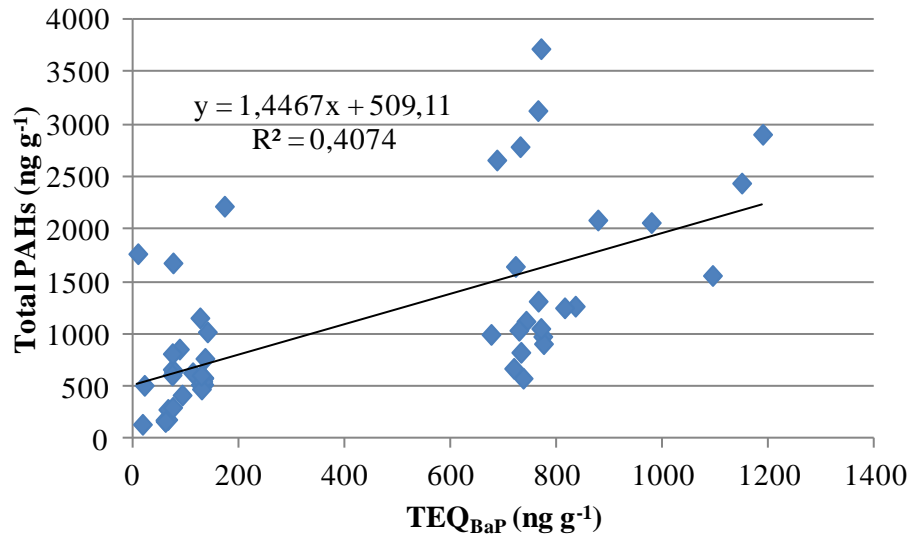


Table SI.7. ILCR total cancer risk values for non-dietary ingestion, inhalation and dermal exposure.

Age group	Pichincha			Shushuqui			Secoya-Shuara			Pimampiro		
	Ingestion	Dermal	Cancer risk	Ingestion	Dermal	Cancer risk	Ingestion	Dermal	Cancer risk	Ingestion	Dermal	Cancer risk
[Birth,3)	3,7817E-05	4,7141E-05	8,4959E-05	3,8389E-05	4,7854E-05	8,6244E-05	4,302E-05	5,3627E-05	9,6648E-05	5,4521E-05	6,7964E-05	0,00012249
[3,5]	2,7108E-05	3,3792E-05	6,09E-05	2,7518E-05	3,4303E-05	6,1821E-05	3,0837E-05	3,8441E-05	6,9279E-05	3,9081E-05	4,8718E-05	8,78E-05
5,16	1,3133E-05	1,6371E-05	2,9504E-05	1,3331E-05	1,6619E-05	2,995E-05	1,494E-05	1,8624E-05	3,3564E-05	1,8934E-05	2,3602E-05	4,2537E-05
[16,31)	4,9854E-06	8,8559E-06	1,3842E-05	5,0608E-06	8,9898E-06	1,4051E-05	5,6713E-06	1,0074E-05	1,5746E-05	7,1875E-06	1,2768E-05	1,9956E-05
[31,51)	4,6916E-06	8,334E-06	1,3026E-05	4,7626E-06	8,4601E-06	1,3223E-05	5,3371E-06	9,4807E-06	1,4818E-05	6,7639E-06	1,2015E-05	1,878E-05
[51,81]	4,7451E-06	8,429E-06	1,3174E-05	4,8168E-06	8,5565E-06	1,3374E-05	5,3979E-06	9,5887E-06	1,4987E-05	6,841E-06	1,2152E-05	1,8994E-05

Age group	San Carlos			Sacha			Villano		
	Ingestion	Dermal	Cancer risk	Ingestion	Dermal	Cancer risk	Ingestion	Dermal	Cancer risk
[Birth,3)	2,1265E-05	2,6509E-05	4,7775E-05	2,7072E-05	3,3748E-05	6,082E-05	3,478E-06	4,3356E-06	7,8138E-06
[3,5]	1,5243E-05	1,9002E-05	3,4246E-05	1,9406E-05	2,4191E-05	4,3597E-05	2,4931E-06	3,1079E-06	5,6011E-06
5,16	7,385E-06	9,2059E-06	1,6591E-05	9,4016E-06	1,172E-05	2,1122E-05	1,2078E-06	1,5057E-06	2,7135E-06
[16,31)	2,8034E-06	4,9799E-06	7,7836E-06	3,569E-06	6,3398E-06	9,909E-06	4,5851E-07	8,1449E-07	1,273E-06
[31,51)	2,6382E-06	4,6865E-06	7,3249E-06	3,3586E-06	5,9662E-06	9,3251E-06	4,3149E-07	7,6649E-07	1,198E-06
[51,81]	2,6683E-06	4,7399E-06	7,4084E-06	3,3969E-06	6,0342E-06	9,4313E-06	4,3641E-07	7,7523E-07	1,2117E-06

Table SI.8. Descriptive statistics for nicotine, pesticides, plasticisers and OPFRs.

	Pichincha			Shushuqui			Secoya-Shuara			Pimampiro			San Carlos			Sacha			Villano		
	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.	Freq. %	Median (Min.-Max)	Std. Dev.
Nicotine	0	-	-	20	36 (2-69)	46.91	25	4 (3-6)	2.10	18	5 (3-7)	2.94	0	-	-	0	-	-	0	-	-
HCBD	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-
alfa-HCH	0	-	-	0	-	-	12.5	6 (6-6)	-	18	6 (6-6)	0.24	14	8 (8-8)	-	0	-	-	0	-	-
HCB	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-
beta-HCH	0	-	-	0	-	-	12.5	37 (37-37)	-	9	36 (36-36)	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-
gamma-HCH	0	-	-	0	-	-	12.5	27 (27-27)	-	9	28 (28-28)	-	14	27 (27-27)	-	0	-	-	0	-	-
delta-HCH	22	26 (23-29)	4.64	40	23 (23-168)	0.05	37.5	23 (23-25)	1.42	27	23 (23-105)	0.65	43	23 (23-108)	0.13	0	-	-	0	-	-
Malathion	33	97 (97-103)	3.48	70	189 (100-597)	176.29	0	-	-	45	105 (100-34748)	15484.07	43	136 (100-711)	18.99	75	110 (99-131)	12.54	50	108 (108-161)	-
Chlorpyrifos	89	124 (69-1264)	404.86	100	189 (66-44176)	13844.39	87.5	57 (38-176)	48.46	91	818 (46-13873)	4278.72	100	711 (100-19947)	9144.25	100	156 (98-6364)	2177.30	50	161 (161-161)	-
Chlorphenvinfos	0	-	-	10	36 (36-36)	-	12.5	60 (60-60)	-	9	63 (63-63)	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-
2,4'-DDE	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-
α-endosulfan	0	-	-	20	511 (196-826)	445.16	0	-	-	18	135 (51-219)	118.99	71	42 (12-1811)	795.22	0	-	-	0	-	-
4,4'-DDE	22	6 (2-11)	6.36	50	12 (4-233)	99.11	50	14 (7-354)	171.20	27	27 (21-314)	167.20	86	88 (22-622)	229.78	0	-	-	0	-	-
2,4'-DDD	0	-	-	10	20 (20-20)	-	12.5	47 (47-47)	-	18	15 (4-26)	15.61	43	24 (5-70)	33.35	0	-	-	0	-	-
β-endosulfan	0	-	-	20	2167 (755-3580)	1997.43	25	23 (4-43)	27.24	36	456 (53-873)	358.09	71	277 (36-10660)	4664.48	0	-	-	0	-	-
2,4'-DDT + 4,4'-DDD	22	104 (103-106)	1.83	90	106 (95-381)	92.89	75	108 (96-746)	260.53	45	104 (95-540)	193.73	86	219 (131-945)	313.39	0	-	-	0	-	-
4,4'-DDT	67	108 (89-273)	79.26	100	190 (55-4280)	1290.86	100	141 (55-8598)	2985.48	73	124 (58-6049)	2085.25	100	870 (104-12958)	4538.86	75	92 (88-102)	5.38	50	88 (88-88)	-
DMP	22	51 (36-66)	21.31	70	36 (18-180)	59.01	50	63 (20-102)	42.57	36	78 (34-163)	55.49	29	38 (25-51)	18.58	75	50 (25-205)	70.76	50	21 (21-21)	-
DEP	0	-	-	60	1085 (299-	2847.97	87.5	373 (43-	262.35	45	1051 (375-	919.07	29	7617 (2563-	7147.29	12.5	2220 (2220-	-	100	473 (215-	364.49

OP	11	43 (43-43)	-	10	7806 50 (50-50)	-	12.5	23 (23-23)	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-	0	-	-
DIBP	89	874 (107-7746)	3128.84	90	518 (60-1188)	423.74	37.5	1358 (275-1837)	800.07	73	304 (58-2185)	695.98	71	382 (21-2203)	914.02	62.5	659 (110-32654)	14404.5 9	100	265 (36-494)	323.71
NP	33	27 (25-34)	5.22	0	-	-	12.5	41 (41-41)	-	9	51 (51-51)	-	0	-	-	12.5	64 (64-64)	-	50	101 (101-101)	-
DBP	89	5249 (255-23204)	8439.63	80	3211 (98-52674)	17673.66	62.5	1434 (99-4916)	1956.36	91	1982 (248-24514)	7283.96	86	1354 (61-12537)	4939.14	87.5	1009 (54-12888)	4577.61	100	127 (58-196)	97.31
BPA	100	233 (31-1294)	396.14	100	1144 (311-5936)	1905.74	100	1314 (478-10419)	4312.49	91	490 (209-4984)	1541.38	86	1885 (269-4525)	1716.35	100	916 (143-6558)	2124.86	100	1698 (936-2460)	1077.36
BBzP	11	25 (25-25)	-	50	76 (50-36752)	16398.57	50	248 (28-1511)	676.60	45	30 (15-140)	51.28	57	54 (11-100)	40.17	25	72 (17-126)	76.93	0	-	-
DEHP	100	12174 4 (23764-404162)	115540.1 0	100	361897 (17267-1096014)	326038.5 9	100	18958 1 (9676-491789)	179284.3 9	91	10940 7 (14862-405890)	125654.4 2	100	33250 7 (39869-894318)	285224.5 9	100	10742 6 (8463-258528)	95494.3 6	100	94650 (19563-169736)	106188.6 3
TDCEP	11	13 (13-13)	-	30	14 (13-19)	3.12	25	36 (16-55)	27.12	45	104 (38-168)	46.44	100	102 (99-109)	4.67	75	103 (99-121)	8.96	50	158 (158-158)	-
TDCPP	22	22 (18-25)	5.35	60	78 (16-878)	333.54	0	-	-	36	14 (11-39)	13.35	29	52 (42-63)	14.86	37.5	15 (12-599)	338.26	0	-	-
TPhP	89	15 (9-207)	67.77	70	36 (15-381)	132.83	87.5	16 (9-6856)	2581.16	82	32 (9-238)	71.67	86	73 (20-532)	195.30	62.5	27 (22-32)	4.30	50	9 (9-9)	-
TBOEP	67	267 (230-334)	42.32	50	114 (45-789)	306.76	50	439 (115-553)	194.73	18	228 (162-294)	93.58	43	871 (360-4056)	2002.84	62.5	334 (291-1008)	305.36	50	290 (290-290)	-
EHDPHP	33	23 (15-75)	32.53	60	47 (21-102)	35.49	87.5	14 (3-46)	14.89	64	29 (10-95)	31.19	43	54 (22-273)	136.87	12.5	120 (120-120)	-	0	-	-
TEHP	100	12 (3-294)	98.18	100	122 (35-184)	46.30	100	75 (3-283)	92.42	91	42 (6-120)	41.39	100	47 (3-2909)	1076.58	50	23 (17-37)	8.43	0	-	-
o.o.o-TCP	11	13 (13-13)	-	60	17 (13-31)	8.25	50	23 (8-794)	388.31	36	28 (9-38)	14.37	0	-	-	12.5	28 (28-28)	-	50	29 (29-29)	-
o.m.p-TCP	33	27 (20-58)	20.08	60	33 (24-65)	16.75	50	28 (14-60)	19.55	36	43 (8-82)	33.76	14	52 (52-52)	-	12.5	46 (46-46)	-	50	57 (57-57)	-
p.p.p-TCP	22	40 (34-47)	9.18	30	39 (38-103)	37.41	37.5	50 (18-80)	31.16	27	74 (28-113)	42.34	29	43 (19-67)	33.57	12.5	50 (50-50)	-	50	49 (49-49)	-

Figure SI.7. Pesticide levels.

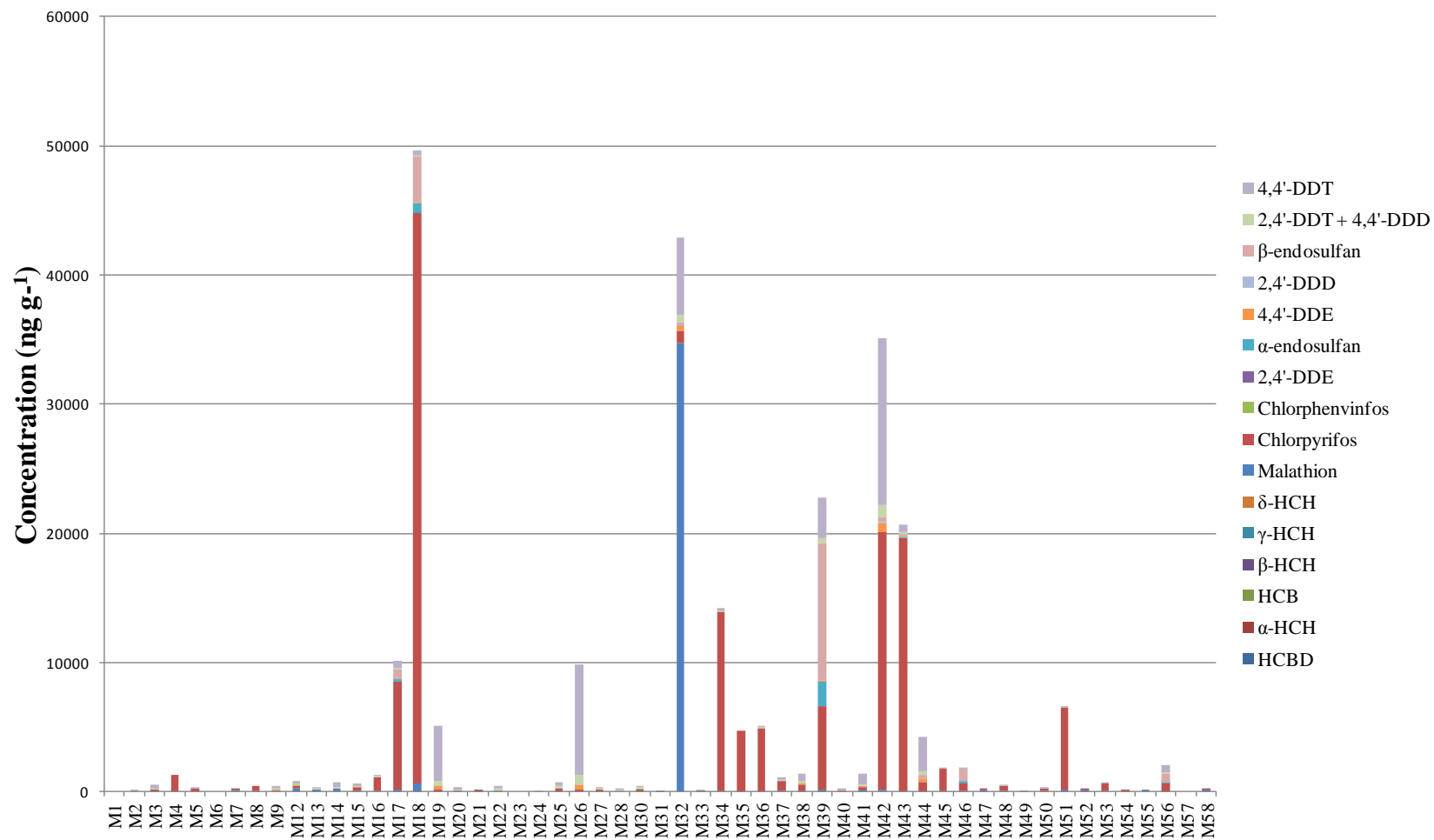


Figure SI.8. Phthalate levels.

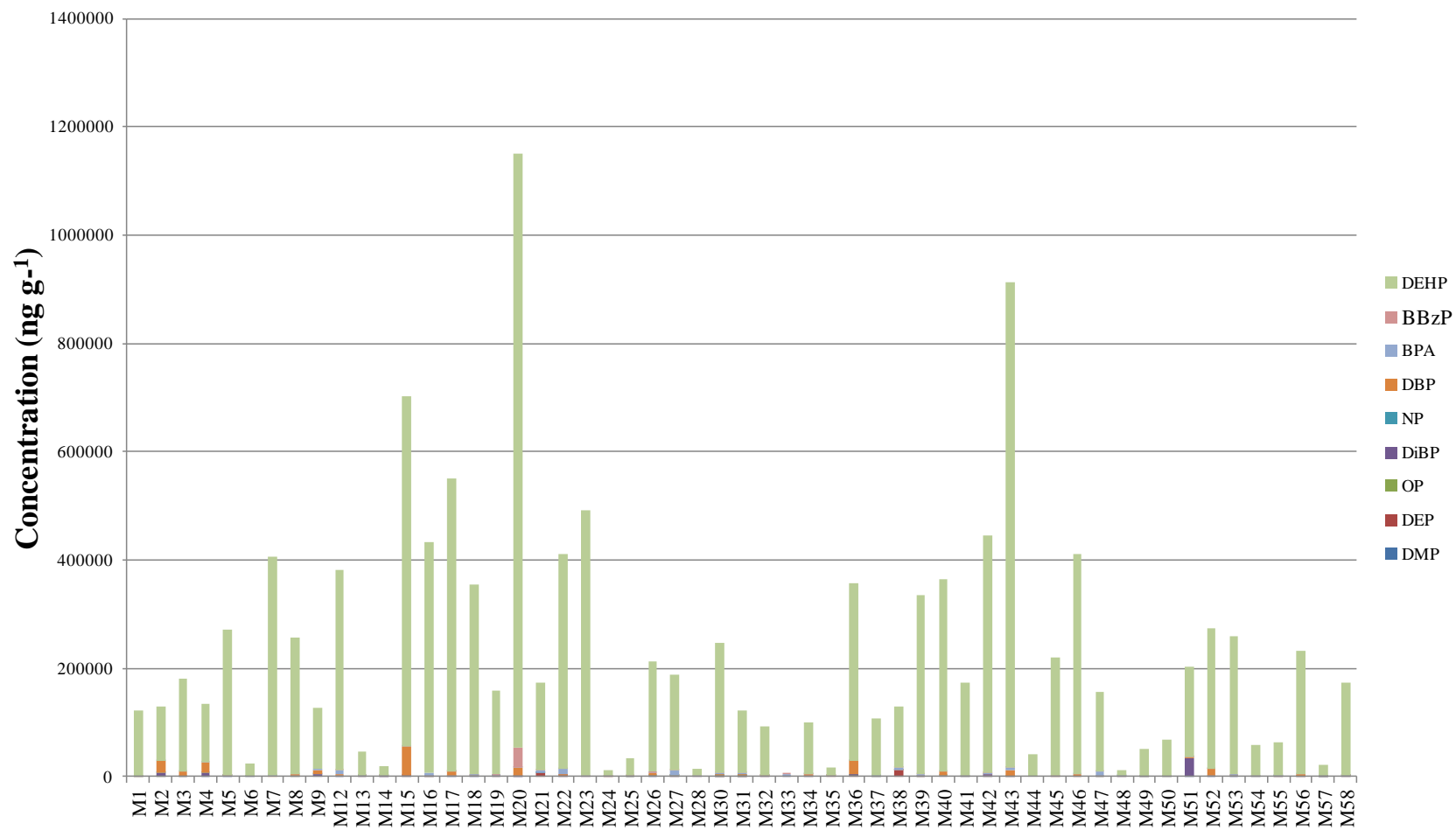


Figure SI.9. Total phthalates and phthalates levels excluding DEHP.

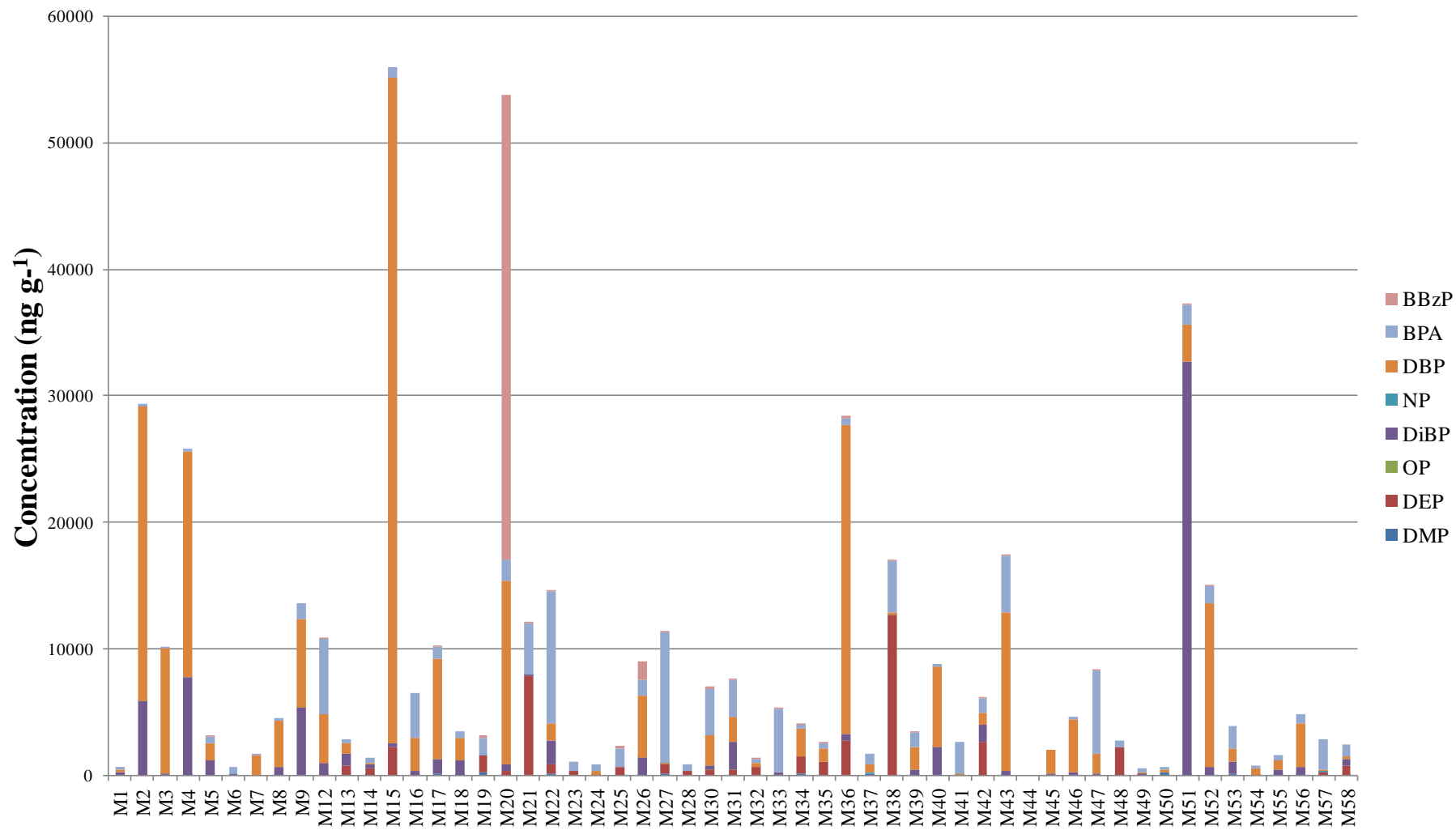


Figure SI.10. Total OPFRs.

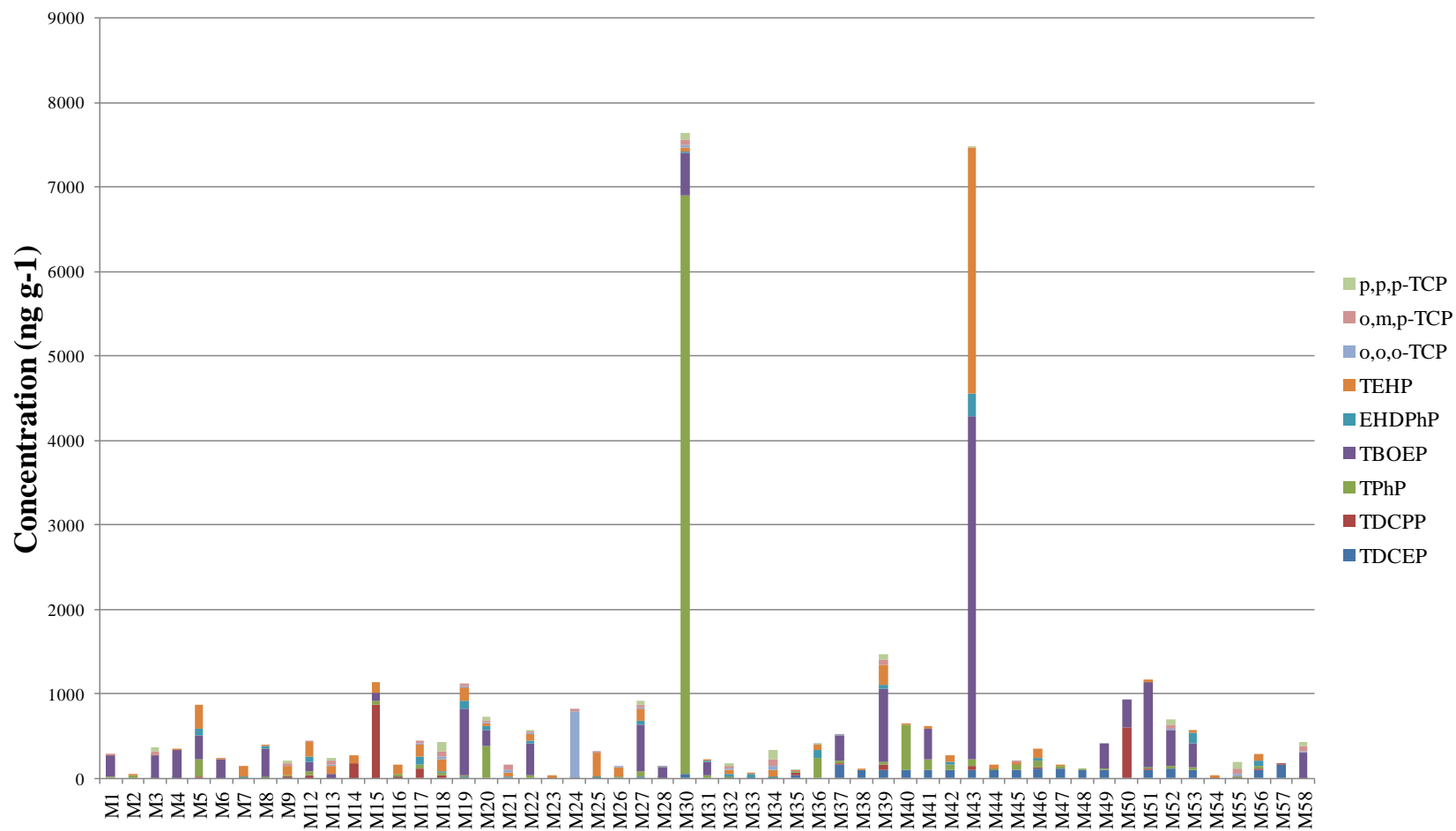


Table SI.9. Comparison of pollutants levels among different studies.

Reported concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
Phthalate	This study	Kubwavo et al. (2013) [235]	Velázquez-Gómez et al. (2018) [207]	Loganathan et al. (2011) [77]	Larsson et al. (2017) [236]
DEHP	1,096	3,836	3,331	-	4,500
DBP	53	1,392	55	-	-
DiBP	33	69	40	-	130
DEP	13	193	102	-	390
BPA	10	-	445	10	15
OPFR	This study	Van den Eede (2011) [150]	Van den Eede (2012) [237]	Velázquez-Gómez et al. (2019) [207]	Cristale et al. (2016) [152]
TBOEP	4	68	36	5,363	-
TEHP	3	-	-	10	-
TPhP	7	34	4	15	4
TDCPP	1	56	1	121	1

Figure SI.7. Nicotine levels.

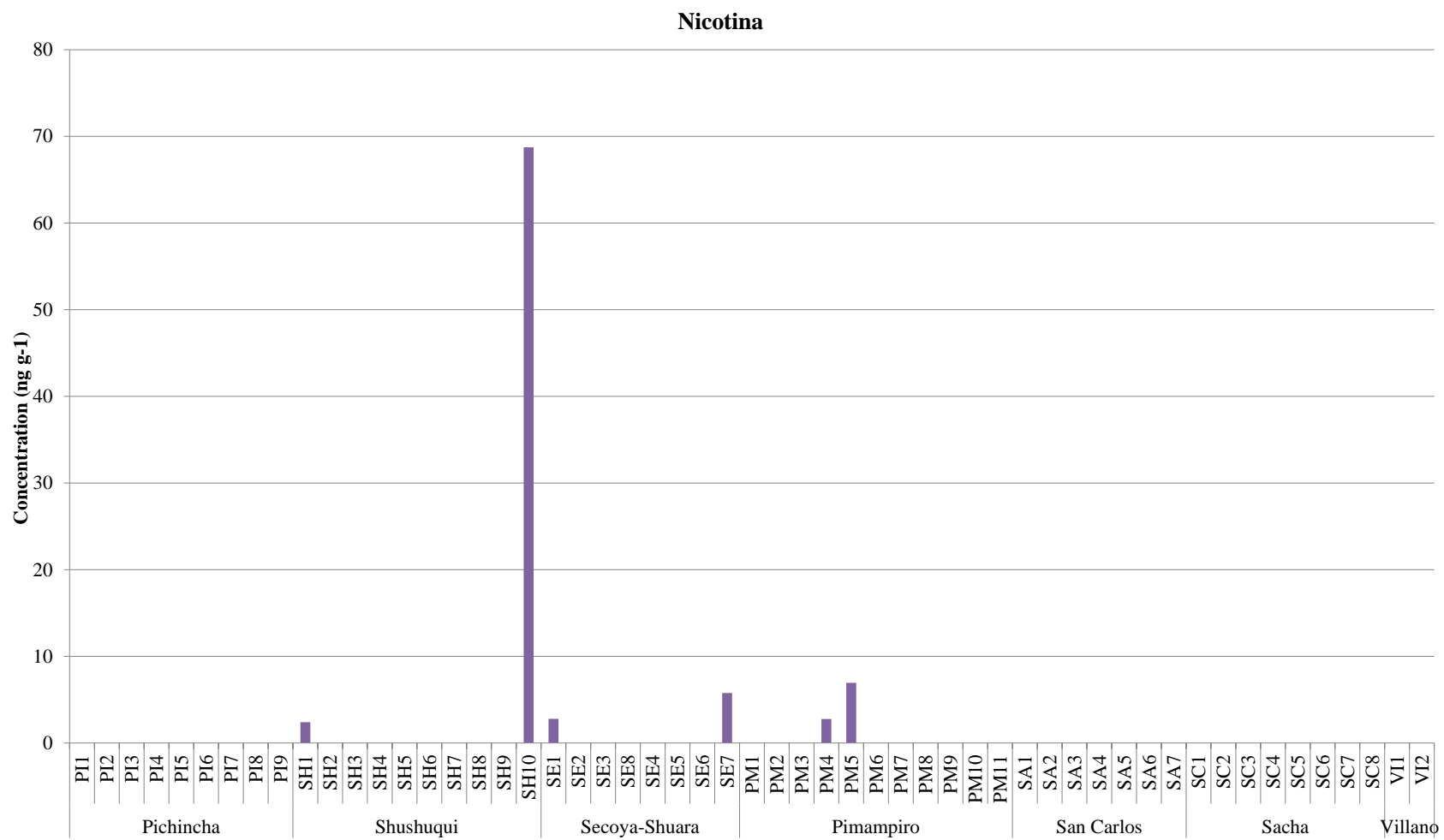


Table SI.10. Some organic pollutants classified as critical regarding carcinogenicity risk.

Agent	IARC evaluation (year)	Risk evidence	Priority recommendation
Benzo[<i>a</i>]pyrene	1 (1972, 1983, 2010)	Produces tumours in all species tested by many different routes. ^a	High
Nicotine	-	DNA damage, cell proliferation and angiogenesis.	High
Chlorpyrifos	-	IR leukaemia, non-Hodgkin lymphoma; immunotoxic, genotoxic and pro-oxidant properties.	Medium
DDT	2B (1991)	Association with cancer and myeloma; DNA methylation and perturbation of estrogen-receptor transcriptional activity.	Medium
Malathion	3 (1987)	Association with non-Hodgkin lymphoma and cancer of the prostate; direct genotoxicity and biological activity.	High
Endosulfan	-	Potential increased incidence of hematological malignancies in children ; over-stimulation of the central nervous system. ^b	-
BPA	-	Numerous studies addressing its carcinogenicity, still not enough information.	High
DEHP	-	Cancer evidence in humans is inadequate; cancer evidence in animals is sufficient. ^c	-
TDCPP	-	Cancer evidence in humans is inadequate; cancer evidence in animals is sufficient. It is metabolized to several metabolites classified as carcinogenic by IARC ^d	-

^aFrom IARC monographs: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono100F-14.pdf>

^bFrom *TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ENDOSULFAN*. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (August, 2015).

<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.pdf>

^c <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/TR42-18.pdf>

^d<https://oehha.ca.gov/media/downloads/proposition-65/chemicals/tcpp070811.pdf>

References

1. Nisbet ICT, LaGoy PK: **Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)**. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 1992, **16**(3):290-300.
2. Kubwabo C, Rasmussen PE, Fan X, Kosarac I, Wu F, Zidek A, Kuchta SL: **Analysis of selected phthalates in Canadian indoor dust collected using household vacuum and standardized sampling techniques**. *Indoor Air* 2013, **23**(6):506-514.
3. Velázquez-Gómez M, Hurtado-Fernández E, Lacorte S: **Differential occurrence, profiles and uptake of dust contaminants in the Barcelona urban area**. *Science of The Total Environment* 2019, **648**:1354-1370.
4. Loganathan SN, Kannan K: **Occurrence of Bisphenol A in Indoor Dust from Two Locations in the Eastern United States and Implications for Human Exposures**. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2011, **61**(1):68-73.
5. Larsson K, Lindh CH, Jönsson BAG, Giovanoulis G, Bibi M, Bottai M, Bergström A, Berglund M: **Phthalates, non-phthalate plasticizers and bisphenols in Swedish preschool dust in relation to children's exposure**. *Environment International* 2017, **102**:114-124.
6. Van den Eede N, Dirtu AC, Neels H, Covaci A: **Analytical developments and preliminary assessment of human exposure to organophosphate flame retardants from indoor dust**. *Environment International* 2011, **37**(2):454-461.
7. Van den Eede N, Dirtu AC, Ali N, Neels H, Covaci A: **Multi-residue method for the determination of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust**. *Talanta* 2012, **89**:292-300.
8. Cristale J, Hurtado A, Gómez-Canela C, Lacorte S: **Occurrence and sources of brominated and organophosphorus flame retardants in dust from different indoor environments in Barcelona, Spain**. *Environmental Research* 2016, **149**:66-76.

Additional references

1. Almeida A; Maldonado A; Martínez, E; Fajardo, P.: **Manuales de monitoreo ambiental comunitario.**, Almeida, Alexandra edn. Quito, Ecuador.: Acción Ecológica; 2002.
2. Facultad de Ingeniería en Geología, Minas, Petróleos y Ambiental.: **Monitoreo ambiental interno del área norte de petroproducción, campos Lago Agrio y Libertador**. In.: Universidad Central del Ecuador; 2007: 64.
3. Torres M. P: **Evaluación de la concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en el agua de consumo de la parroquia de Pacayacu. cantón Lago Agrio. provincia de Sucumbios**. In. Quito. Ecuador: Centro de Estudios y Asesoría Social en Salud (LIAP-CEAS); 2010: 9.
4. San Francisco University: **Compendio de resultados de análisis de agua**. In. Quito. Ecuador: Universidad San Francisco; 2017: 3.
5. Maldonado A, Almeida A; Velázquez. M; Tomasello. F; Macías. A; Sancho. L; Seco. C.: **Impactos en salud y agua por la actividad petrolera en el Campo Libertador**. In. Quito. Ecuador.: Clínica Ambiental. Acción Ecológica.; 2014: 90.

3.5. Artículo 4.

Nasal lavages as a tool for monitoring exposure to organic pollutants.

Miguel Velázquez Gómez, Silvia Lacorte.





ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envres

Short communication

Nasal lavages as a tool for monitoring exposure to organic pollutants

Miguel Velázquez-Gómez, Silvia Lacorte*

Department of Environmental Chemistry, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034, Barcelona, Spain



ARTICLE INFO

Keywords:

Nasal lavages
Organic pollutants
Exposure
Biomonitoring
Mass spectrometry

ABSTRACT

Exposure to air and dust pollutants can cause several adverse effects on human health. This study proposes the use of nasal lavages as a non-invasive sampling technique to determine in a direct way pollutant intake through inhalation. We evaluate the occurrence of compounds widely used in domestic products and construction materials (organophosphorus flame retardants (OPFR), phthalates, alkylphenols and bisphenol A), applied for pest control in cities (pesticides) and emitted through car exhausts (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) or smoking (nicotine). Contaminants were liquid-liquid extracted from nasal lavages and analysed using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). All 29 individuals inhabiting in Barcelona city had phthalates and bisphenol A at concentrations up to 31,300 ng mL⁻¹ for diethylhexyl phthalate (DEHP) and 118 ng mL⁻¹ for BPA. Individual PAHs, OPFR and alkylphenols had median values below their MQIs except for 2-ethylhexyldiphenyl phosphate (EHDPhP) with a median of 1.47 ng mL⁻¹. Nicotine was detected at the highest concentrations in all active smokers (median 2.16 ng mL⁻¹). Contrarily, pesticides were sporadically detected. Nasal lavages revealed to be an appropriate indicator likely to reflect exposure to dust and air contaminants.

1. Introduction

Human exposure to air and dust pollutants has raised concern as they may induce health problems (Gligorovski and Abbatt, 2018). Indoor contaminants such as organophosphorus and brominated flame retardants, plasticizers and additives are associated to consumer products such as construction materials, lacquers, paints and cleaners. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are more related to car exhausts and other outdoor combustion sources while pesticides are used for urban or domestic pest control. Exposure to indoor and outdoor contaminants is associated to adverse effects such as mucosa-irritation (Wolkoff, 2013), asthma, allergies and carcinogenesis (Maertens et al., 2004; Patel and Meher, 2016).

Inhalation is identified as a major pollution exposure route (Schreder et al., 2016; Salthammer et al., 2018). Considering that an adult breathes 15.7 m³ of air per day (U.S. EPA, 2017), pollutants associated to airborne particles (Morawska and Salthammer, 2003) and dust (Jones-Otazo et al., 2005; Ali et al., 2012) are uptaken through the nasal passages. The nasal cavities are lined with mucus segregated by calciform cells. The mucus traps particles and associated pollutants which are either moved by the cilia outside the nose or down the throat to prevent these particles entering the lungs or producing irritation of the nasal mucous tissue (Huff et al., 2019). However, given that the

mucous membrane is highly irrigated, pollutants residing in the nasal passages can enter the human body mainly via adsorption and absorption through cell uptake.

Nasal lavage is a well-established non-invasive technique to determine inflammatory responses to irritants where endpoints typically measured are medical biomarkers such as eicosanoids, eosinophil and neutrophil influx, vascular products and neuropeptides (Peden, 1996). Polymorphonuclear cells, total protein and interleukins have been also measured in nasal lavages as response to allergens, asthma or ozone exposure (Rusznak et al., 1998; Laumbach et al., 2005). Nasal lavages were also used to assess volatile organic compounds (VOCs)-induced inflammation in 130 women affected by the *sick building syndrome*, which causes symptomatic illness known as *multiple chemical sensitivity* (Laumbach et al., 2005). The levels of eosinophil cationic protein, myeloperoxidase, lysozyme and albumin in nasal lavages of children were good indicators of indoor air quality in schools and used to comply ventilation standards (Norback et al., 2000). Nasal lavages served also as a sensitive and reliable procedure to detect inflammation in the upper airways of subjects exposed to ozone (Peden, 1996), to VOCs (Koren et al., 1992) or inhaled pollutants and dust allergens which can exert a chronic damage to lung function (Koren et al., 1992). Whereas nasal lavages are used in medicine to detect inflammatory responses associated to air quality, their use to determine pollutant uptake

* Corresponding author.

E-mail address: slbqam@cid.csic.es (S. Lacorte).<https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108726>

Received 22 May 2019; Received in revised form 3 September 2019; Accepted 4 September 2019

Available online 06 September 2019

0013-9351/ © 2019 Elsevier Inc. All rights reserved.

through inhalation has not been attempted.

Our hypothesis is that nasal lavages can be used as a screening method to assess the exposure of contaminants through inhalation. Accordingly, the objective of this study is to develop a procedure to evaluate the uptake of pollutants using nasal lavages and to demonstrate its applicability in a pilot monitoring study involving 29 volunteers. The potential sources of organic contaminants in nasal cavities are discussed based on the patterns and levels of dust and air pollutants.

2. Methods

2.1. Chemicals and reagents

Studied contaminants are nicotine, 7 polychlorinated biphenyls (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 and PCB 180), 16 US-EPA's priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 14 organochlorine pesticides (hexachlorobenzene (HCB), hexachlorobutadiene (HCBd), and isomers of hexachlorocyclohexanes, endosulfans and DDTs), 3 organophosphorus pesticides (malathion, chlorfenvinphos and chlorpyrifos), 9 organophosphorus flame retardants (TCEP, TDCPP, TPhP, TBOEP, EHDPHP, TEHP and o,o,o-TCP, o,m,p-TCP and p,p,p-TCP), 6 phthalates (DMP, DEP, DBP, DiBP, BBzP and DEHP) and nonylphenol, octylphenol and bisphenol A, which have been shown to be present in indoor dust at high concentrations (Velázquez-Gómez et al., 2018). Mother standard solutions of all individual target compounds were prepared at 1,000, 100 and 10 ng µL⁻¹. A mix containing all compounds was prepared at 1 ng µL⁻¹ in isooctane. Deuterated PAHs internal standards containing naphthalene d-8, acenaphthene d-10, phenanthrene d-10, chrysene d-12 and perylene d-12 were prepared at 10 ng µL⁻¹ in isooctane. The full name and the abbreviation are detailed as Chemicals and Reagents in the Supplemental Material.

2.2. Sampling

A total of 29 donors were included in this pilot study. Table 1 indicates the age of donors and information regarding daily practices such as transport, occupation and smoking habit. Fig. S1 compiles graphical distribution regarding this information. All subjects gave their written consent and were previously informed about the sampling process and the aim of the work through a questionnaire and individual interviews. This procedure is in agreement with the World Medical Association Declaration of Helsinki on ethical principles for medical research involving human subjects which indicates "participation by individuals capable of giving informed consent as subjects in medical research must be voluntary".

A hand held nebulizer containing a physiological nasal solution (Disnemar™, nebulizer with micro-diffusion tip made with a physiological pH aqueous solution of minerals) was used to deliver nasal lavages. To obtain enough volume needed for analysis, 5 × 8 washes were done in each nostril with the subject's head slightly maintained upwards to avoid massive loss of the solution. Specifically, each wash consisted on 5 nebulizations of 100 µL. This procedure was repeated 8 times/nostril, which made up a total of 4 mL in each nostril (Laumbach et al., 2005). Lavages from the two nostrils were gathered in a 40 mL glass centrifuge tube. Samples were collected at the end of the day (18 h–24 h) to reflect contaminant accumulation during the day and to grant comparability of results among individuals. Only a sample per individual was collected as this was a pilot study. The procedure was innocuous and did not have any repercussion in donors. In our study, volunteers were encouraged to take their time during the sampling procedure to assure no irritation side-effects derived from a fast sampling. As explained in its information pamphlet, the nasal solution "presents an adequate pH for its application within nostrils without altering the mucosa". Moreover, "it can be used in a prolonged way without any risk or contraindication". Therefore, nasal lavages accomplish the non-invasive standards as they are painless and enable self

Table 1 Mean features of the donors regarding age of the subjects and their main transport, occupation and smoking habits.

Sample	Age (y)				Transport						Occupation			Tobacco use		
	x<20	20<x<30	30<x<40	x>40	Subway	Bus	Car	Bike, motorbike	Train	Foot	Education	IDAEA ^a	Others	Active	Passive	3 rd hand ^b
1																
2																
3																
4																
5																
6																
7																
8																
9																
10																
11																
12																
13																
14																
15																
16																
17																
18																
19																
20																
21																
22																
23																
24																
25																
26																
27																
28																
29																

^aInstituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (Institute of Environmental Assessment and Water Research), Barcelona.

^bThird-hand smokers (THS) defined as those subjects who are exposed indirectly to nicotine and other cigarettes by-products (Tillett 2011).

Table 2

Descriptive statistics including frequency of detection (%), method quantification limit (MQL, ng mL⁻¹ nasal lavages), mean, median concentration with minimum and maximum concentration and standard deviation for target compounds detected in nasal lavages (ng mL⁻¹) from 29 individuals.

Compound	N (n > MQL)	Frequency (%) n = 29	MQL	Mean	Median (Min-Max)	Std. Deviation
DMP	29 (15)	52	0.03	0.04	0.03 (< MQL-0.30)	0.07
DEP	29 (28)	97	0.04	35.0	6.07 (< MQL-476)	92.9
DiBP	29 (29)	100	0.08	3.89	3.24 (0.55–25.4)	4.42
DBP	29 (27)	93	0.19	4.61	1.25 (< MQL-30.1)	8.23
BBzP	29 (2)	7	0.68	< MQL	< MQL (< MQL-6.02)	3.21
DEHP	29 (29)	100	1.23	1195	77.6 (6.38–31,300)	5801
Σphthalates	29 (29)	100		1239	93.5 (8.35–31,300)	5801
BPA	29 (29)	100	0.33	33.8	25.5 (2.27–118)	24.5
OP	29 (7)	24	1.70	2.37	< MQL (< MQL-13.0)	4.18
NP	29 (5)	17	5.09	< MQL	< MQL (< MQL-19.2)	4.47
ΣAPs	29 (8)	28		14.9	17.2 (2.18–32.2)	10.9
Naphthalene	29 (5)	17	0.16	< MQL	< MQL (< MQL-0.92)	0.32
Acenaphthene	29 (1)	14	1.59	< MQL	< MQL (< MQL-2.64)	1.00
Fluorene	29 (1)	3	0.15	< MQL	< MQL (< MQL-0.30)	–
Phenanthrene	29 (4)	14	0.17	0.20	< MQL (< MQL-1.90)	0.74
Fluoranthene	29 (11)	38	0.11	0.89	< MQL (< MQL-6.62)	1.51
Pyrene	29 (13)	45	0.15	2.39	< MQL (< MQL-33.4)	8.79
Chrysene	29 (1)	3	0.79	< MQL	< MQL (< MQL-1.49)	–
Benzo[a]pyrene	29 (2)	7	0.50	0.58	< MQL (< MQL-5.24)	0.24
Benzo[ghi]perylene	29 (1)	3	3.41	< MQL	< MQL (< MQL-3.66)	–
ΣPAHs	29 (15)	52		7.89	3.39 (0.17–47.0)	12.4
TCEP	29 (6)	21	0.35	0.64	< MQL (< MQL-3.80)	1.62
TDCCP	29 (2)	7	1.97	< MQL	< MQL (< MQL-2.94)	0.11
TPhP	29 (6)	21	2.26	< MQL	< MQL (< MQL-11.8)	3.29
EHDPhP	29 (23)	79	0.62	3.23	1.47 (< MQL-41.0)	8.42
TEHP	29 (5)	17	0.48	0.58	< MQL (< MQL-3.03)	1.02
o,o,o-TCP	29 (2)	7	2.17	< MQL	< MQL (< MQL-4.34)	0.19
o,m,p-TCP	29 (3)	10	2.97	< MQL	< MQL (< MQL-4.08)	0.45
ΣOPFRs	29 (25)	86		7.09	2.38 (0.36–53.0)	11.2
Nicotine	29 (21)	72	0.42	41.0	2.16 (< MQL-970)	210
PCB 52	29 (1)	3	0.02	< MQL	< MQL (< MQL-0.13)	–
Chlorpyrifos	29 (2)	7	0.72	< MQL	< MQL (< MQL-6.93)	3
Chlorfenvinphos	29 (1)	3	1.86	< MQL	< MQL (< MQL-3.77)	–
2,4'-DDD	29 (1)	3	0.07	0.07	< MQL (< MQL-1.30)	< MQL

< MQL = below method quantification limit. Calculations were performed using MQL/2 for non detected values.

or assisted collection because no expertise is required (El-Fahmawi, 2014).

2.3. Extraction and analysis

To extract contaminants, 20 mL of a 1:1 hexane:ethyl acetate mix as extraction solvent was added to the same centrifuge tube where the samples had been collected (containing the ~8 mL of nasal lavages). This minimized losses of analytes as no sample transfer was performed. 50 ng of deuterated PAHs internal standards were added and the solution was vortexed (1 min) and then ultrasonicated (10 min), and this procedure was performed 3 times without changing the solvent. Then, samples were centrifuged at 3,000 rpm (10 min) and the supernatant was collected in a new vial. Extracts were evaporated using a Turbovap (Caliper Life Sciences) to approximately 4 mL and a cleaning-up step using florisil cartridges (10 g, Phenomenex, USA) was done to eliminate biomolecules such as proteins or lipids which can interfere with the analysis. Cartridges were conditioned by gravity with 30 mL of hexane:ethyl acetate (which took place in 30 min) and after dosing the extract, elution was performed with 30 mL of the same mix. The purified extract was evaporated to 1 mL under a gentle stream of N₂ and finally transferred to an amber chromatographic vial to a final volume of 1 mL.

Analysis was performed using an Agilent 7890A GC system coupled to a 7000A triple quadrupole (QqQ) mass spectrometer (Agilent, Palo Alto, USA) and the chromatographic and mass spectrometric conditions used are as previously described (Velázquez-Gómez et al., 2018) (see supplemental information, GC-El-QqQ MS conditions). Internal standard quantification was performed with the Agilent MassHunter Quantitative software using one surrogate standard for each chromatographic

window, which gave a good response factor for all compounds (Table S1). Results are given in ng mL⁻¹ of saline solution.

2.4. Quality parameters

The performance of the method was assessed by determining quality control parameters (Table S1). Calibration curve was done over a range from 0.001 to 0.8 ng µL⁻¹ and good linearity was observed (R² > 0.99). Precision was assessed by spiking 8 mL of nasal solution with 50 ng of the target compounds standard mix (50 µL, 1 ng µL⁻¹) and 50 ng of deuterated PAHs ISTD (5 µL, 10 ng µL⁻¹); no lower spiking levels were considered since values detected were within this range of concentration. Average percentage recovery was from 32 ± 2 for benzo[b]fluoranthene to 118% ± 8 for o,o,o-TCP (only δ-HCH had a low recovery value, Table S1).

Procedural blanks were done using 8 mL of nasal solution spiked with 50 ng of deuterated PAHs. Compounds detected in blanks were DMP, DEP, DiBP, DBP, BBzP and DEHP. To control this external contribution, each extraction batch included a procedural blank whose contribution was subtracted.

Limits of detection (MDL) and quantification (MQL) were calculated from spiked nasal solution samples as the concentration that gave a signal to noise ratio of 3 and 10, respectively. MDLs ranged from 0.01 (HCBD, 4,4'-DDE) to 22.7 ng mL⁻¹ (benzo[b]fluoranthene) (Table S1). Matrix effect was assessed by calculating the percentage recoveries of the PAHs ISTD between matrix and non-matrix samples and no significant effect was considered (Table S2). Overall, and considering that multianalytes were determined, the method permitted the detection of trace levels of contaminants in nasal lavages.

3. Results and discussion

Nasal lavages proved a suitable matrix to determine pollutant exposure through inhalation as all individuals contained traces of target contaminants. Among 59 compounds studied, 30 were detected being DEHP, DiBP and BPA present in all samples. Individual concentrations of the target compounds are presented in Table S3. Fig. S2 show in a box and whiskers plots the median and mean concentrations and 25 and 75% quartiles of compounds detected above their MQL in the 29 subjects. The median concentrations for all individuals were significant for phthalates, BPA and nicotine and below MQLs for the major part of PAHs, OPFRs, APs, pesticides and PCBs. Phthalates ranged from < MQL to 31,300 ng mL⁻¹ with a median concentration for Σphthalates of 93.5 ng mL⁻¹ and up to 77.6 ng mL⁻¹ for DEHP and were the most ubiquitous compounds together with BPA with a median concentration of 25.5 ng mL⁻¹. Nicotine was detected at the highest concentrations in all active smokers with a median of 2.16 ng mL⁻¹. The median concentration of ΣPAHs and ΣOPFR were 3.39 and 2.38 ng mL⁻¹, respectively, and among OPFR, EHDPHP was the only compound with a median > MQL (1.47 ng mL⁻¹).

Table 2 shows the frequency of detection, mean, median, minima and maxima concentrations, as well as their standard deviation (SD). Variability in concentrations among individuals depended on the compound. For compounds such as naphthalene, benzo[a]pyrene, phenanthrene, TCEP, TEHP and TCP the standard deviations were low and likely represented an exposure value for the general population; those having high SD could reflect specific exposures related to individual practices, such as smoking habit or occupation.

The following compounds were not detected in any sample: acenaphthylene, anthracene, 1,2-benzanthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, p,p'-TCP, PCBs 28, 101, 118, 153, 138 and 180, HCB, HCB, endosulfans, all HCHs isomers, malathion, all DDTs except for 2,4'-DDD.

Fig. 1 includes the Σorganic contaminants in nasal lavages of each subject. The occurrence and patterns of each chemical family are discussed below in decreasing order of concentration and detection frequency.

3.1. Phthalates

Phthalates were by far the compounds detected at the highest concentrations. Individual concentrations are shown in Table S3a. DEHP was present in 100% of samples and at concentrations ranging from 6.38 to 673 ng mL⁻¹ (Table S3a), except one individual who had 31,300 ng mL⁻¹. DEHP accounted for up to 83% of Σphthalates. DEHP is a high volume chemical with a production of 6,000,000 tons per year, comprising 50% of the overall phthalate production (Bornehag et al., 2005). Its main use is as additive in polyvinyl chloride (PVC) to confer flexibility, transparency and resistance. It is present in toys, packaging items, sealants, adhesives, flooring, lubricants and employed in cosmetic and personal care products (Liu and Little, 2012). It is recognized as a major indoor pollutant being present at median concentrations of 462,000 ng g⁻¹ in dust from Canadian houses (Kubwabo et al., 2013), 462,000 ng g⁻¹ in French houses (Mercier et al., 2014) and 200,000 ng g⁻¹ in Swedish offices (Christia et al., 2019). The median concentrations of DEHP in the Barcelona environment were of 216,951 ng g⁻¹ in houses, 1,392,733 ng g⁻¹ in high schools, 139,096 ng g⁻¹ in museums, 391,764 ng g⁻¹ in libraries and 38,280 ng g⁻¹ in cars (Velázquez-Gómez et al., 2019). The high prevalence of DEHP in dust from the different environments in Barcelona may explain the levels detected in nasal lavages of its residents.

The other phthalates were also detected in nasal lavages at high frequencies although at much lower concentration, with median values of 6.07 (DEP), 3.24 (DiBP), 1.25 (DBP), < 0.68 (BBzP) and 0.03 ng mL⁻¹ (DMP) (Table 2). Among these other phthalates, the higher incidence of DEP is attributed to its widespread use in cosmetics

and personal care products, in air fresheners, in washing and cleaning products including polishes and waxes, and in building materials such as paints and coating or adhesives.

In nasal lavages the trend of phthalate levels was DEHP >> DEP > DiBP > DBP > DMP > BBzP. This profile dominated by DEHP compares with DEHP > DBP > BBzP > DiBP > DEP reported in dust from children's bedroom in 346 Swedish houses with median levels in the range of 41,000 (diisononyl phthalate) to 770,000 ng g⁻¹ (DEHP) (Bornehag et al., 2005). Trends encountered for indoor dust collected from 120 homes on Cape Cod (MA, USA) also followed the concentration pattern DEHP > BBzP > DBP > DEP > DiBP while in air the pattern was DEP > DBP > DEHP > DiBP > BBzP and DEHP was not a main phthalate. The median concentrations ranged from 4980 (DEP) to 340,000 ng g⁻¹ (DEHP) in dust and from 11 to 4300 ng m⁻³ in air (Rudel et al., 2003). Likewise, the profile of phthalates in both dust and airborne particles from Brittany (France) followed a concentration trend of DEHP > DiBP > DBP > BBzP and DEP (DMP only detected in dust) (Blanchard et al., 2014). The median levels in dust for these compounds were in the range of 200 (DMP) to 289,000 (DEHP) ng g⁻¹ while in air the levels were of 1.1–158 ng m⁻³. Considering the gas phase, DEHP was seldom detected (10% of samples) while DiBP, DEP, DBP and DMP were found in practically all samples at levels from 8.2 to 326 ng m⁻³ (Blanchard et al., 2014). This study also summarized the levels of phthalates in air and dust from different countries and the profile in dust largely coincides with the profile found in nasal lavages (Blanchard et al., 2014). This fact reinforces the hypothesis that dust is a main contributor of phthalates present in nasal cavities, therefore representing an important human intake route. This is of relevance as DEHP, DiBP, DBP and BBzP have been classified as reproduction toxic category 1B (Regulation (EC) No 1907/2006).

3.2. BPA, APs and nicotine

BPA was also found in 100% of the individuals at concentrations between 2.27 and 118 ng mL⁻¹ with a median of 25.5 ng mL⁻¹ (Table S3a). Individuals 13, 18, 22, 24, 26 and 28 had levels much higher than the median and this represents a particular higher exposure to this compound. The fact that BPA is always detected in nasal lavages reflects that this compound is widespread in dust and air. BPA has an ample use in many consumption goods, packaging and construction materials as is the main component in polycarbonate plastics and epoxy resins. BPA is a high volume production chemical (almost 3,000,000 global tons per year) (Loganathan and Kannan, 2011). Worldwide distribution of BPA in house dust from 12 countries reveals a global median concentration of 440 ng g⁻¹, with Japan having the highest median of 1700 ng g⁻¹ followed by US and Greece both with 1500 ng g⁻¹ (Wang et al., 2015). Other studies report medians of 422 ng g⁻¹ in houses and laboratories in Murray and Albany, USA (Loganathan and Kannan, 2011) and 821 ng g⁻¹ in indoor dust from 118 houses in Cape Cod (MA, USA) (Rudel et al., 2003). Median levels ranged from 1582 to 6001 ng g⁻¹ in houses and cars and from 32,571 to 43,235 ng g⁻¹ in public places such as high schools, museums and libraries, all from Barcelona, Spain (Velázquez-Gómez et al., 2019). Contrarily, lower levels are reported in indoor air from an office, an apartment and a day nursery in Paris and from dwellings in Brittany, also in France, with an average concentrations of 0.86 ng m⁻³ (Alliot et al., 2014) and 1.82 ng m⁻³ (Blanchard et al., 2014), respectively. BPA was not detected in indoor air from houses in Cape Cod, USA (Rudel et al., 2003). Therefore, dust may be a main contributor of BPA in nasal cavities.

Individual APs were detected in 17–24% of the samples at levels up to 13.0 (OP) and 19.2 (NP) ng mL⁻¹. Median concentrations for ΣAPs reached 17.2 ng mL⁻¹. Its presence in indoor dust at median levels of 2580 ng g⁻¹ in USA (Rudel et al., 2003), 3100 ng g⁻¹ in Canada (Kubwabo et al., 2016) and 341,000 ng g⁻¹ for NP and 2600 ng g⁻¹ for

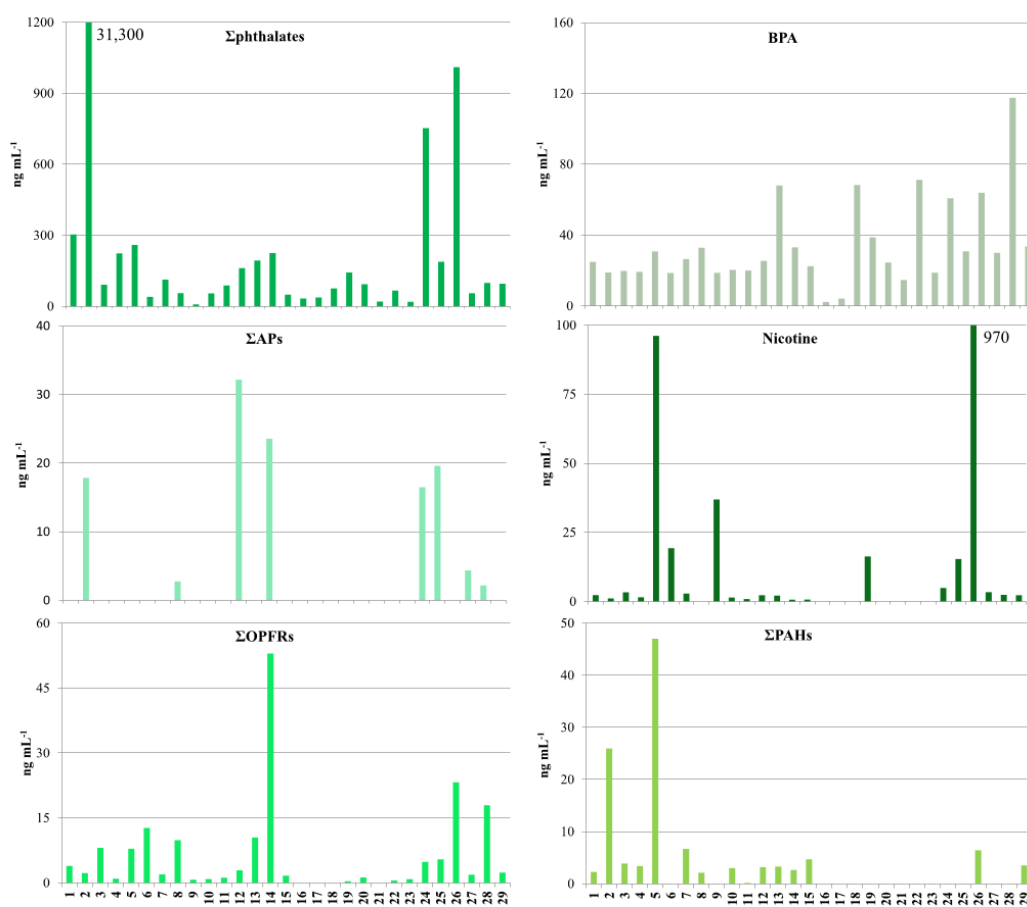


Fig. 1. Concentration (ng mL^{-1} of saline solution) of Σ organic contaminants according to each chemical family.

OP in South Africa (Abafe et al., 2017), suggest dust as a major exposure route as levels in indoor air are much lower (median 110 ng m^{-3} for NP) (Rudel et al. 2003). Published results on the presence of APs and also BPA in household dust samples around the world are summarized elsewhere (Kubwabo et al., 2016). APs are degradation products of polyethoxylated nonylphenol surfactants used among others as personal care products or present in pesticide formulations and are strong endocrine disruptors (Rudel and Perovich, 2009).

Concerning nicotine, it was detected in 21 samples (72% of detection frequency) of both active (7 subjects, Table 1) and passive (16 subjects) smokers (Table S3a). Median and mean values were 2.16 and 41.0 ng mL^{-1} , respectively, with maximum concentration of 970 ng mL^{-1} corresponding to a heavy smoker. As expected, all active smokers (individuals 3, 5, 6, 9, 19, 25 and 26) showed the highest levels of nicotine (Fig. 1). The other six individuals (Table 1) were also exposed to nicotine despite not being active nor passive smokers. They are identified as *third hand smokers (THS)* (Tillett, 2011) as nowadays almost no one is out of any free-smoking ambient. As defined by Matt et al. (2011), “THS consists of residual tobacco smoke pollutants that remain on surfaces and in dust after tobacco has been smoked, are re-

emitted into the gas phase, or react with oxidants and other compounds in the environment to yield secondary pollutants” (Matt et al., 2011). THS contributes to the nicotine present in the gaseous phase of a smoking room and affect workers or people developing their daily activity inside that place (Singer et al., 2003). Differences in nicotine median levels have been reported ranging from $11,700$ (non-smoker household dust) to $43,400 \text{ ng g}^{-1}$ (smoker household dust) (Kim et al., 2008) suggesting that active smoking has a clear effect on the levels detected in dust. Nicotine was also detected from 111 to $22,560 \text{ ng g}^{-1}$ in dust from public and private indoor places, respectively, from Barcelona, being houses and cars the sites with the highest concentrations (Velázquez-Gómez et al., 2019).

3.3. PAHs

Individual PAHs were detected in 3–45% of the samples at median levels < MQLs for all studied compounds; means ranging from < MQL to 2.39 ng mL^{-1} (pyrene) and maximum levels of 33.4 ng mL^{-1} for the same compound. Table S3b indicates the concentrations detected for each PAH. For Σ PAHs, the levels ranged between 0.17 and 47 ng mL^{-1}

with a median of 3.39 ng mL⁻¹ and were detected in the 52% of the samples. This occurrence could be due to traffic, although individuals riding a bike, motorbike or walking/running can be more affected due to direct exposure to vehicle exhausts. Another PAH source is the *in-vehicle* exposure that depends on the isolation of the car (Han and Naeher, 2006). Compounds detected at the highest frequency in nasal lavages were pyrene (45%) and fluoranthene (38%) whereas phenanthrene, acenaphthene and naphthalene were detected in 4–5 individuals. Benzo[*a*]pyrene was only detected in 2 individuals at maximum concentrations of 5.24 ng mL⁻¹. This compound has a metabolism rate of about 50% in nostrils of rats (Dahl et al., 1985) which might explain its low incidence. Acenaphthylene, anthracene and four of the heaviest PAHs including benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, indeno[1,2,3-*cd*]pyrene and dibenz[*a,h*]anthracene were not detected. Like the other chemical families, exposure to PAHs may be linked to indoor dust from Barcelona, where ΣPAHs reached 10,525, 32,512 and 42,914 ng g⁻¹ in samples from houses, cars and museums, respectively (Velázquez-Gómez et al., 2019). Pyrene, fluoranthene, benzo[*a*]pyrene and phenanthrene had the highest mean concentrations with 2.39, 0.89, 0.58 and 0.20 ng mL⁻¹, respectively (Table S3b). Interestingly, these results are in agreement with several studies that report these four PAHs as main contributors in indoor environments from different countries around the world being benzo[*a*]pyrene and pyrene the most ubiquitous in dust with concentrations from 9 to 712 ng g⁻¹ and from 120 to 1330 ng g⁻¹, respectively, contrasting with maximum levels in air of 0.8 ng m⁻³ (Blanchard et al., 2014). This reveals again that dust may be a main contributor of PAHs in nasal cavities.

3.4. OPFRs

Individual OPFRs were found in 7–79% of the analysed samples at concentrations from < MQL to 41.0 ng mL⁻¹ (Table S3c). For ΣOPFRs the median was 2.38 ng mL⁻¹. EHDPHP was the most ubiquitous compound detected at median and mean levels of 1.47 and 3.23 ng mL⁻¹, respectively, and maximum concentration up to 41.0 ng mL⁻¹. This compound is used as additive in PVC and in paints, pigment dispersions, rubber, photo films, adhesives and several food packaging applications (Ballesteros-Gómez et al., 2015). It has been found in indoor dust and window surfaces from newly built and conventional preschools at concentrations ranging from 90 to 50,000 ng g⁻¹ and 4.6–160 ng m⁻², respectively, but not detected in air (Persson et al., 2018). EHDPHP was found at median levels of 420 and 617 ng g⁻¹ in floor and surface dust, respectively, in living rooms from 61 houses in Oslo (Norway) (Xu et al., 2016). The other OPFRs (TCEP, TDCPP, TPhP, TEHP, o,o,o-TCP and o,m,p-TCP) were seldom detected in nasal lavages (7–21% of individuals) and maximum concentrations were of 2.94 (TDCPP) and 11.8 ng mL⁻¹ (TPhP). These compounds are

frequently detected in dust from houses and public places (Cristale et al., 2016). In contrast to dust, OPFRs were detected at trace levels (from a few pg m⁻³ to 1.2 ng m⁻³) in air samples from Barcelona, being TCPP TBP, EHDPHP, TPhP, TCP and TEHP the most ubiquitous (Van Drooge et al., 2018). Considering the prevalence of OPFRs in dust, intake through inhalation can be high.

Despite TBOEP is commonly detected at high concentrations in indoor dust samples (Cristale et al., 2018; Christia et al., 2018) it was not present in any nasal lavage probably due to the high method quantification limits obtained using GC-MS/MS (Table S2). The tritolyol phosphate p,p,p-TCP was neither detected.

3.5. Pesticides and PCBs

Pesticides such as HCB, HCBd, endosulfans, hexachlorocyclohexane (HCHs) or DDTs were never detected except for 2,4'-DDD which was only detected in sample 26 at a concentration of 1.30 ng mL⁻¹ (Table S3c). This is in line with their prohibition in 1994 in Spain (BOE, 1994). Organophosphorus pesticides currently in use, namely chlorpyrifos and chlorfenvinphos, were only detected at a concentration of 6.93 and 2.17 ng mL⁻¹ in samples 5 and 29 for the former and at 3.77 ng mL⁻¹ (sample 2) for chlorfenvinphos. These compounds had been detected at concentrations ranging from 22 to 395 and 32–133 ng g⁻¹ in indoor dust coming from libraries and houses in Barcelona, respectively (Velázquez-Gómez et al., 2019). Chlorpyrifos was also found at a maximum value of 130 ng g⁻¹ in indoor dust from Brittany, France (Blanchard et al., 2014).

Among PCBs, PCB 52 was quantified only in sample 16 at 0.13 ng mL⁻¹. This compound was also one of the most frequently encountered PCBs in indoor dust in Barcelona, ranging from 2 to 21 ng g⁻¹ in high schools, museums and libraries (Velázquez-Gómez et al., 2019). Similarly, it was found at a maximum value of 180 ng g⁻¹ in indoor dust from Brittany, France, while PCB 138, 153 and 180 were below the MQL in dust from several countries (Blanchard et al., 2014).

3.6. Dust as a potential source of contaminants in human cavities

The use of nasal lavages to monitor contaminants in humans has not been reported before and in this study we want to highlight that this matrix can be very useful in biomonitoring programs to assess exposure to compounds which are widely distributed in indoor and outdoor environments. The concentration and distribution patterns of contaminants in nasal lavages can provide direct information on exposure sources. The major debate arises on whether air or dust is a main contributor of contaminants in nasal cavities. Fig. 2 shows the profile of the main chemical families in nasal lavages and in indoor dust from houses from a previous study carried out in Barcelona (Velázquez-Gómez et al., 2019). It can be observed that the profile is very similar

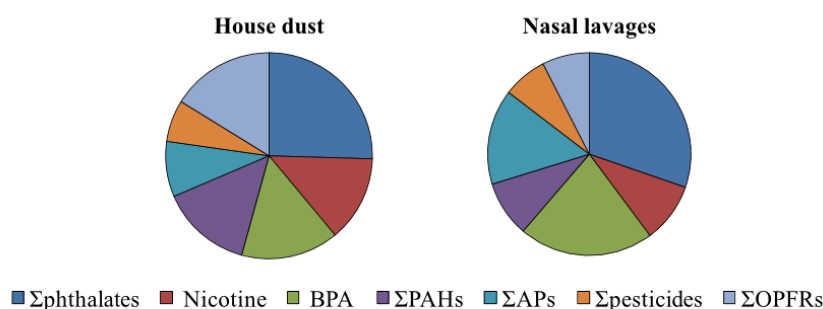


Fig. 2. Plots showing general patterns of pollutant accumulation in house dust (Velázquez-Gómez et al., 2019) and in the nasal lavages.

and this gives indication that dust may be a major contributor of contaminants through inhalation. The studies of Blanchard (Blanchard et al., 2014), Rudel (Rudel et al., 2003) and Persson (Persson et al., 2018) support this hypothesis as the profiles of contaminants in dust are analogous to the ones found in nasal lavages whereas air pollutants show different trends. In addition, these same studies report a much higher concentration of pollutants in dust compared to air, and this suggests a strong influence of dust pollutants in their accumulation in human nasal cavities and therefore in their uptake.

The uptake of contaminants via particulate matter and associated risks has been widely studied for PM10 and 2.5 (Reche et al., 2012). Particles reaching the lower part of the airways belong to the PM10 respirable fraction and less (Morawska and Salthammer, 2003). Contrarily, our study reports the intake of contaminants from much larger particles (after sieving at < 125 µm) which represent the inhalable fraction and will not reach the alveoli. However, these larger particles can be retained in the nasal cavity and remain in the upper part of the airways. Although a fraction of inhaled pollutants are lost during passage through the respiratory tract or expired in exhaled breath (Salthammer et al., 2018), contaminants associated to dust can be desorbed and uptaken by blood vessels as the nasal cavity are highly irrigated. This is being further explored.

4. Conclusions

Breathing contaminated air or dust results in the accumulation of organic pollutants in the nasal cavity, which acts as a highly efficient filter but also represents an important intake route of pollutants from the environment. This study reveals the benefits of nasal lavages as a non-invasive sampling technique to determine contaminant exposure through breathing. DEHP, DiBP and BPA were detected in all samples whereas nicotine was detected in all active smokers. PAHs, APs and OPFR were also ubiquitous whereas chlorpyrifos and chlorfenvinphos and PCB 52 were seldom detected. It has been shown that pollution profiles in nasal lavages and indoor dust were very similar, suggesting that dust contaminants represent a major human exposure route which reflect the quality of the environment. The subject's activity during the day such as transport, habits and job is likely to affect the exposure to pollutants, which can be determined through this sampling technique. Since the nasal cavities are highly irrigated, pollutants can be absorbed by blood and can enter the human body and induce effects. Thus, the method developed in this study permits to determine direct exposure to contaminants through inhalation and is proposed as a new biomonitoring procedure.

Acknowledgements

Authors want to thank all friends and relatives who offered as volunteers and gave their permission and time to sample their noses. In particular, Sergio Gaona, who helped us by collecting an important part of the sample set. Thanks too to Bruna Tresàncez for the physiological description of nasal cavities and to Marina Bantulà for discussions on this study. The pharmacy Trinquet is acknowledged for supplying the nebulizers with price reduction. M.V acknowledges financial support from the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness (Programa Operativo Empleo Juvenil 2014–2020 and Iniciativa de Empleo Juvenil y Fondo Social Europeo).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108726>.

References

Abafe, O.A., Chokwe, T.B., et al., 2017. Alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in dust

- from homes, offices and computer laboratories: implication for personal exposure via inadvertent dust ingestion. *Emerging Contaminants* 3 (4), 127–131.
- Ali, N., Van den Eede, N., et al., 2012. Assessment of human exposure to indoor organic contaminants via dust ingestion in Pakistan. *Indoor Air* 22 (3), 200–211.
- Alliot, F., Moreau-Guigon, E., et al., 2014. A multi-residue method for characterization of endocrine disruptors in gaseous and particulate phases of ambient air. *Atmos. Environ.* 92, 1–8.
- Ballesteros-Gómez, A., Erratico, C.A., et al., 2015. In vitro metabolism of 2-ethylhexyl-diphenyl phosphate (EHDHP) by human liver microsomes. *Toxicol. Lett.* 232 (1), 203–212.
- Blanchard, O., Glorenneec, P., et al., 2014. Semivolatile organic compounds in indoor air and settled dust in 30 French dwellings. *Environ. Sci. Technol.* 48 (7), 3959–3969.
- BOE 41 of 17th february 1994 of the Ministry of health and consumption. Ref. BOE-A-1994-3824. Permalink ELI Visited August 2019. <https://www.boe.es/eli/es/o/1994/02/04/3/5132>.
- Bornehag, C.-G., Lundgren, B., et al., 2005. Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics. *Environ. Health Perspect.* 113 (10), 1399–1404.
- Cristale, J., Aragao Belé, T.G., Lacorte, S., Rodrigues de Marchi, M.R., 2018. Occurrence and human exposure to brominated and organophosphorus flame retardants via indoor dust in a Brazilian city. *Environ. Pollut.* 237, 695–703.
- Cristale, J., Hurtado, A., et al., 2016. Occurrence and sources of brominated and organophosphorus flame retardants in dust from different indoor environments in Barcelona, Spain. *Environ. Res.* 149, 66–76.
- Christia, C., Poma, G., et al., 2018. Legacy and emerging organophosphorus flame retardants in car dust from Greece: implications for human exposure. *Chemosphere* 196, 231–239.
- Christia, C., Poma, G., et al., 2019. Occurrence of legacy and alternative plasticizers in indoor dust from various EU countries and implications for human exposure via dust ingestion and dermal absorption. *Environ. Res.* 171, 204–212.
- Dahl, A.R., Coslett, D.S., et al., 1985. Metabolism of benzo[a]pyrene on the nasal mucosa of Syrian hamsters: comparison to metabolism by other extrahepatic tissues and possible role of nasally produced metabolites in Carcinogenesis 23. *JNCI: J. Natl. Cancer Inst.* 75 (1), 135–139.
- El-Fahmawi, B., 2014. Invasive vs. Non Invasive Sampling: an Efficient Non-invasive Sample Collection Technology for Various Population Segments.
- Gligorovski, S., Abbatt, J.P.D., 2018. An indoor chemical cocktail. *Science* 359 (6376), 632–633.
- Han, X., Naeher, L.P., 2006. A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world. *Environ. Int.* 32 (1), 106–120.
- Huff, R.D., Carlsten, C., et al., 2019. An update on immunologic mechanisms in the respiratory mucosa in response to air pollutants. *J. Allergy Clin. Immunol.* 143 (6), 1989–2001.
- Jones-Otazo, H.A., Clarke, J.P., et al., 2005. Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs? An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs. *Environ. Sci. Technol.* 39 (14), 5121–5130.
- Kim, S., Aung, T., et al., 2008. Measurement of nicotine in household dust. *Environ. Res.* 108 (3), 289–293.
- Koren, H.S., Graham, D.E., et al., 1992. Exposure of humans to a volatile organic mixture. III. Inflammatory response. *Arch. Environ. Health* 47 (1), 39–44.
- Kubwabo, C., Rasmussen, P.E., et al., 2016. Simultaneous quantification of bisphenol A, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in indoor dust by gas chromatography-tandem mass spectrometry and a comparison between two sampling techniques. *Analytical Methods* 8 (20), 4093–4100.
- Kubwabo, C., Rasmussen, P.E., et al., 2013. Analysis of selected phthalates in Canadian indoor dust collected using household vacuum and standardized sampling techniques. *Indoor Air* 23 (6), 506–514.
- Laumbach, R.J., Fiedler, N., et al., 2005. Nasal effects of a mixture of volatile organic compounds and their ozone oxidation products. *J. Occup. Environ. Med.* 47 (11), 1182–1189.
- Liu, Z., Little, J.C., 2012. 5 - Semivolatile Organic Compounds (SVOCs): Phthalates and Flame Retardants. *Toxicity of Building Materials*. Woodhead Publishing, pp. 122–137. F. Pacheco-Torgal, S. Jalali and A. Fucic.
- Loganathan, S.N., Kannan, K., 2011. Occurrence of bisphenol a in indoor dust from two locations in the eastern United States and implications for human exposures. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 61 (1), 68–73.
- Maertens, R.M., Bailey, J., et al., 2004. The mutagenic hazards of settled house dust: a review. *Mutat. Res. Rev. Mutat. Res.* 567 (2–3), 401–425.
- Matt, G.E., Quintana, P.J.E., et al., 2011. Thirdhand tobacco smoke: emerging evidence and arguments for a multidisciplinary research agenda. *Environ. Health Perspect.* 119 (9), 1218–1226.
- Mercier, F., Gilles, E., et al., 2014. A multi-residue method for the simultaneous analysis in indoor dust of several classes of semi-volatile organic compounds by pressurized liquid extraction and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1336, 101–111.
- Morawska, L., Salthammer, L., 2003. *Indoor Environment: Airborne Particles and Settled Dust*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Norback, D., Walinder, R., et al., 2000. Indoor air pollutants in schools: nasal patency and biomarkers in nasal lavage. *Allergy* 55 (2), 163–170.
- Patel, S., Meher, B.R., 2016. A review on emerging frontiers of house dust mite and cockroach allergy research. *Allergol. Immunopathol.* 44 (6), 580–593.
- Peden, D.B., 1996. The use of nasal lavage for objective measurement of irritant-induced nasal inflammation. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 24 (1 II), s76–s78.
- Persson, J., Wang, T., et al., 2018. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor dust, air and window wipes in newly built low-energy preschools. *Sci. Total Environ.* 628–629, 159–168.
- Reche, C., Moreno, T., et al., 2012. A multidisciplinary approach to characterise exposure

- risk and toxicological effects of PM10 and PM2.5 samples in urban environments. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 78, 327–335.
- Regulation (EC) No 1907, 2006. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) of 18 December 2006 Concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) and Establishing a European Chemicals Agency.
- Rudel, R.A., Camann, D.E., et al., 2003. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ. Sci. Technol.* 37 (20), 4543–4553.
- Rudel, R.A., Perovich, L.J., 2009. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmos. Environ.* 43 (1), 170–181.
- Rusznak, C., Jenkins, S., et al., 1998. Mechanisms of pollution-induced allergy and asthma. *Rev. Fr. Allergol. Immunol. Clin.* 38 (7 Suppl. 1), S80–S90.
- Salthammer, T., Zhang, Y., et al., 2018. Assessing Human Exposure to Organic Pollutants in the Indoor Environment.
- Schreder, E.D., Uding, N., et al., 2016. Inhalation a significant exposure route for chlorinated organophosphate flame retardants. *Chemosphere* 150, 499–504.
- Singer, B.C., Hodgson, A.T., et al., 2003. Gas-phase organics in environmental tobacco smoke: 2. Exposure-relevant emission factors and indirect exposures from habitual smoking. *Atmos. Environ.* 37 (39–40), 5551–5561.
- Tillett, T., 2011. Thirdhand smoke in review: research needs and recommendations. *Environ. Health Perspect.* 119 (9) a399–a399.
- U.S. EPA, 2017. Exposure Factors Handbook Chapter 5 (Update): Soil and Dust Ingestion. U.S. EPA Office of Research and Development, Washington, DC EPA/600/R-17/384F.
- Van Drooge, B.L., Ramos García, D., Lacorte, S., 2018. Analysis of organophosphorus flame retardants in submicron atmospheric particulate matter (PM1). *AIMS* 4, 294–304.
- Velázquez-Gómez, M., Hurtado-Fernández, E., et al., 2018. Comprehensive method for the analysis of multi-class organic micropollutants in indoor dust. *Sci. Total Environ.* 635, 1484–1494.
- Velázquez-Gómez, M., Hurtado-Fernández, E., et al., 2019. Differential occurrence, profiles and uptake of dust contaminants in the Barcelona urban area. *Sci. Total Environ.* 648, 1354–1370.
- Wang, W., Abualnaja, K.O., et al., 2015. A comparative assessment of human exposure to tetrabromobisphenol A and eight bisphenols including bisphenol A via indoor dust ingestion in twelve countries. *Environ. Int.* 83, 183–191.
- Wolkoff, P., 2013. Indoor air pollutants in office environments: assessment of comfort, health, and performance. *Int. J. Hyg Environ. Health* 216 (4), 371–394.
- Xu, F., Giovanoulis, G., et al., 2016. Comprehensive study of human external exposure to organophosphate flame retardants via air, dust, and hand wipes: the importance of sampling and assessment strategy. *Environ. Sci. Technol.* 50 (14), 7752–7760.

Información suplementaria (artículo 4)



Supplemental Material

Nasal lavages as a tool for monitoring exposition to organic pollutants.

Miguel Velázquez-Gómez, Silvia Lacorte

Index

- Chemical and reagents
- GC-EI-QqQ MS conditions
- Table S1. Analytical parameters of the GC-EI-QqQ MS method.
- Table S2. Comparison between ISTD recovery values (%) and their standard deviation (SD) in calculated by non-matrix and matrix samples comparison to qualitatively assess matrix effect.
- Table S3 (a, b, c). Target pollutants and their concentrations (ng mL^{-1}) in the analyzed samples.
- Figure S1. Distribution of samples into categories.
- Figure S2: Box-plots for the main families and compounds encountered in nasal lavages.

Chemicals and reagents.

The studied compounds belonged to different families, detailed below:

PAHs: Naphthalene (Nap), Acenaphthylene (Acy), Acenaphthene (Ace), Fluorene (Flu), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), Fluoranthene (Flt), Pyrene (Pyr), 1,2-benzanthracene (B(a)A), Chrysene (Cry), Benzo[*b*]fluoranthene (B(b)F), Benzo[*k*]fluoranthene (B(k)F), Benz[*a*]pyrene (B(a)P), Indeno[1,2,3-*cd*]pyrene (IP), Dibenzo[*a,h*]anthracene (DB(ah)A) and Benzo[*g,h,i*]perylene (B(ghi)P).

Deuterated PAHs: Isotope labeled PAHs mix, containing naphthalene d-8, acenaphthene d-10, phenanthrene d-10, chrysene d-12 and perylene d-12, was used as internal standard (IS) and it was purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany and St. Louis, MO, USA).

Plasticisers: dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), diisobutyl phthalate (DiBP), dibutyl phthalate (DBP), butyl benzyl phthalate (BBzP), diethyl hexyl phthalate (DEHP), octylphenol (OP), nonylphenol (NP) and bisphenol A (BPA).

Pesticides: hexachlorobenzene (HCB), hexachlorobutadiene (HCBd), α -hexachlorocyclohexane (α -HCH), β -hexachlorocyclohexane (β -HCH), γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH), δ -hexachlorocyclohexane (δ -HCH), malathion, chlorpyrifos (chlorp), chlorfenvinphos (chlorf), α -endosulfan, β -endosulfan, 2,4'-dichlorodiphenyldichloroethylene (2,4'-DDE), 4,4'-dichlorodiphenyldichloroethylene (4,4'-DDE), 2,4'-dichlorodiphenyldichloroethane (2,4'-DDD), 2,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane (2,4'-DDT), 4,4'-dichlorodiphenyldichloroethane (4,4'-DDD), 4,4'-dichlorodiphenyltrichloroethane (4,4'-DDT).

OPFRs: tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate (TDCPP), triphenyl phosphate (TPhP), tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP), 2-ethylhexyldiphenyl phosphate (EHDPPhP), tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), tritrolyl phosphate (o,o,o-TCP, o,m,p-TCP, p,p,p-TCP).

PCBs: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 153, PCB 138, PCB 180.

Alkaloids: Nicotine.

GC-EI-QqQ MS conditions

Chromatographic separation was carried out in an Agilent 7890A GC system (Agilent, Palo Alto, USA) coupled to a 7000A triple quadrupole (QqQ)MS detector (Agilent, Palo Alto, USA) by using electron ionization (EI), which operated at a potential of 70 eV and the ion source temperature was set at 300 °C. The temperature of the quadrupole and the transfer line were set at 150 °C and 280 °C, respectively. The injection of the samples (2 µL) was carried out by splitless mode and the injector temperature was set at 300 °C. The purge time of the injector was 1.5 min, using a purge flow of 30 mL min⁻¹. Sequential washing steps of the 10 µL syringe were included before and after each injection, as well as a step of sample pumping to remove possible small air bubbles. Helium (purity 99.999%) was used as carrier gas at a constant flow rate of 1.2 mL min⁻¹. To avoid carry over effects, hexane was injected after each five sample set along the sequence. In case the blanks had high levels of noise, a stronger solvent such as ethyl acetate or isooctane, was employed.

A GC ZB-5MS column (30 m, 0.25 mm ID and 0.25 µm film thickness) from Phenomenex (USA) was used with the following program: initial column temperature was kept at 70 °C for 1 min and then it increased at a rate of 6 °C/min until 175 °C (4 min), from 175 °C to 235 °C at 3 °C/min and from 235 °C to 305 °C at 7 °C/min (8 min). The total run time was 60.5 min.

The acquisition modes used were full scan and multiple reaction monitoring (MRM). Two transitions were fixed for every single compound taking into account both the intensity of the mass spectra and previous studies [208]. The concentration of target compounds was quantified by using Agilent MassHunter Quantitative Analysis software.

Reference:

Velázquez-Gómez. M. E. Hurtado-Fernández and S. Lacorte (2018). "Comprehensive method for the analysis of multi-class organic micropollutants in indoor dust." *Science of The Total Environment* 635: 1484-1494.

Table S1. Analytical parameters of the GC-EI-MS/MS method ordered by chemical family and within each family by GC-MS/MS retention time.

Compound	Retention time (min)	Internal standard calibration curve	R ²	IDL (ng mL ⁻¹)	IQL (ng mL ⁻¹)	MDL (ng mL ⁻¹)	MQL (ng mL ⁻¹)	Recovery ^a (% ± std)
DMP	14.74	y = 0.441533 * x	0.9992	2.19E-05	7.30E-05	0.01	0.03	77 ± 6
DEP	17.55	y = 0.479222 * x	0.9992	3.60E-06	1.20E-05	0.01	0.04	69 ± 23
DiBP	24.31	y = 0.595594 * x	0.9990	2.31E-05	7.71E-05	0.03	0.08	49 ± 4
DBP	27.34	y = 0.278924 * x	0.9996	6.39E-05	2.13E-04	0.06	0.19	46 ± 3
BBzP	38.79	y = 0.635752 * x	0.9999	6.12E-04	2.04E-03	0.20	0.68	62 ± 2
DEHP	43.78	y = 0.584290 * x	0.9998	4.49E-04	1.50E-03	0.37	1.23	61 ± 8
BPA	33.84	y = 0.030469 * x	0.9910	1.36E-02	4.54E-02	0.09	0.33	58 ± 14
OP	21.47	y = 0.293188 * x	0.9975	6.15E-04	2.05E-03	0.51	1.70	40 ± 4
NP	24.69	y = 0.294271 * x	0.9990	1.42E-03	4.73E-03	1.6	5.09	35 ± 6
Naphthalene	8.95	y = 0.126472 * x	0.9976	4.54E-05	1.51E-04	0.05	0.16	80 ± 6
Acenaphthene	14.85	y = 0.038027 * x	0.9993	9.23E-04	3.08E-03	0.47	1.59	72 ± 5
Acenaphthylene	15.54	y = 0.398455 * x	0.9995	1.27E-04	4.22E-04	0.12	0.39	75 ± 5
Fluorene	17.56	y = 0.788500 * x	0.9994	6.18E-05	2.06E-04	0.04	0.15	51 ± 1
Phenanthrene	22.00	y = 0.367938 * x	0.9999	8.45E-05	2.82E-04	0.05	0.17	48 ± 2
Anthracene	22.33	y = 0.332421 * x	0.9999	3.49E-04	1.16E-03	0.75	2.49	45 ± 1
Fluoranthene	30.45	y = 0.742408 * x	0.9999	7.96E-05	2.65E-04	0.03	0.11	48 ± 3
Pyrene	32.01	y = 0.771407 * x	0.9989	7.48E-05	2.49E-04	0.07	0.15	47 ± 4
1.2-benzanthracene	41.39	y = 3.462078 * x	0.9999	2.46E-03	8.22E-03	0.48	1.58	42 ± 2
Chrysene	41.62	y = 3.773252 * x	0.9999	6.74E-04	2.25E-03	0.24	0.79	53 ± 2
Benzo[b]fluoranthene	47.59	y = 2.864506 * x	0.9973	5.93E-05	1.98E-04	22.7	75.8	32 ± 2
Benzo[k]fluoranthene	47.71	y = 2.968694 * x	0.9977	6.31E-04	2.10E-03	17.0	56.6	35 ± 2
Benzo[a]pyrene	48.83	y = 2.226068 * x	0.9981	2.21E-04	7.37E-04	0.15	0.50	51 ± 2
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	52.47	y = 1.138658 * x	0.9983	2.09E-04	6.97E-04	0.07	0.25	57 ± 2
Dibenz[a,h]anthracene	52.62	y = 0.579681 * x	0.9982	2.38E-03	7.93E-03	0.26	0.86	52 ± 7
Benzo[g,h,i]perylene	53.18	y = 1.364087 * x	0.9997	1.74E-03	5.80E-03	1.02	3.41	53 ± 4
TCEP	21.29	y = 0.028579 * x	0.9981	1.45E-04	4.82E-04	0.10	0.35	63 ± 3
TDCPP	38.01	y = 0.142415 * x	0.9997	1.05E-03	3.51E-03	0.59	1.97	60 ± 5
TPhP	40.08	y = 0.165131 * x	0.9997	2.00E-03	6.66E-03	0.68	2.26	49 ± 2
TBOEP	40.66	y = 0.021705 * x	0.9949	9.12E-03	3.04E-02	4.54	15.1	91 ± 8
EHDPhP	40.86	y = 0.823104 * x	0.9995	1.37E-04	4.57E-04	0.18	0.62	112 ± 5
TEHP	41.97	y = 0.608385 * x	0.9996	3.30E-04	1.10E-03	0.14	0.48	101 ± 3
o.o.o-TCP	45.88	y = 0.040543 * x	0.9979	1.28E-03	4.28E-03	0.65	2.17	118 ± 8
o.m.p-TCP	46.39	y = 0.085394 * x	0.9995	1.10E-03	3.66E-03	0.89	2.97	118 ± 5
p.p.p-TCP	46.88	y = 0.027123 * x	0.9997	9.58E-04	3.19E-03	2.71	9.04	113 ± 10
Nicotine	12.57	y = 0.332040 * x	0.9997	5.62E-04	1.87E-03	0.12	0.42	66 ± 7
PCB 28	24.74	y = 0.324687 * x	0.9999	1.82E-05	6.07E-05	0.01	0.02	54 ± 3
PCB 52	26.86	y = 0.110816 * x	0.9998	4.90E-05	1.63E-04	0.02	0.07	51 ± 3
PCB 101	32.12	y = 0.603769 * x	0.9997	7.19E-05	2.40E-04	0.07	0.24	60 ± 1
PCB 118	35.88	y = 0.610652 * x	0.9989	2.16E-04	7.22E-04	0.04	0.14	58 ± 1
PCB 153	37.18	y = 0.401885 * x	0.9999	1.53E-04	5.11E-04	0.07	0.26	54 ± 3
PCB 138	38.72	y = 0.363303 * x	0.9998	1.90E-04	6.35E-04	0.08	0.29	62 ± 1
PCB 180	42.68	y = 0.174064 * x	10.000	1.62E-03	5.41E-03	0.24	0.81	55 ± 4
HCBD	9.46	y = 0.157231 * x	0.9992	1.56E-05	5.19E-05	0.01	0.02	77 ± 6
HCB	19.73	y = 0.056866 * x	0.9997	4.89E-05	1.63E-04	0.02	0.08	48 ± 2
α-HCH	19.69	y = 0.065520 * x	0.9997	1.04E-04	3.46E-04	0.06	0.21	46 ± 3
β-HCH	20.90	y = 0.044799 * x	0.9997	4.37E-04	1.46E-03	0.02	0.07	65 ± 6
γ-HCH	21.26	y = 0.097757 * x	0.9990	1.89E-04	6.29E-04	0.65	2.16	48 ± 8
δ-HCH	22.99	y = 0.082638 * x	0.9995	1.39E-04	4.63E-04	0.65	2.16	14 ± 3
Malathion	27.56	y = 0.065093 * x	0.9996	4.06E-04	1.35E-03	0.27	0.89	85 ± 15
Chlorpyrifos	27.75	y = 0.055983 * x	0.9997	1.08E-04	3.60E-04	0.21	0.72	90 ± 6
Chlorfenvinphos	30.58	y = 0.012433 * x	0.9972	5.37E-04	1.79E-03	0.56	1.86	97 ± 9
2,4'-DDE	31.86	y = 0.195807 * x	0.9998	9.74E-05	3.25E-04	0.01	0.02	48 ± 4
α-endosulfan	32.22	y = 0.064776 * x	0.9996	3.90E-04	1.30E-03	0.39	1.33	70 ± 4
4,4'-DDE	33.93	y = 0.746612 * x	0.9995	7.93E-05	2.64E-04	0.01	0.02	63 ± 2
2,4'-DDD	34.27	y = 1.458291 * x	0.9970	5.90E-05	1.97E-04	0.02	0.07	63 ± 1
β-endosulfan	35.88	y = 0.046367 * x	0.9995	1.06E-03	3.52E-03	0.73	2.45	61 ± 3
2,4'-DDT	36.51	y = 4.715461 * x	0.9998	4.36E-05	1.45E-04	0.05	0.17	60 ± 3
4,4'-DDD	36.51	y = 4.715461 * x	0.9998	4.36E-05	1.45E-04	0.05	0.17	60 ± 3
4,4'-DDT	38.76	y = 0.705884 * x	0.9997	2.33E-04	7.76E-04	0.19	0.65	91 ± 6

^a Recoveries calculated at a level of 50 ng with n = 5.

Table S2. Internal standard recovery values (%) and their standard deviation (SD) calculated by comparing a solvent and nasal lavages to assess matrix effect.

	IS PAH (% recovery)			
	Naphthalene d-8	Phenanthrene d-10	Chrysene d-12	Perylene d-12
	89	92	121	181
	125	106	131	199
Nasal lavages	76	92	138	208
	76	87	111	169
	111	104	130	201
<i>%Av. Rec.±SD</i>	<i>95±22</i>	<i>96±8.2</i>	<i>126±11</i>	<i>191±16</i>

Table S3.a. Concentration (ng mL⁻¹ of saline solution) of phthalates, bisphenol A (BPA), octylphenol (OP), nonylphenol (NP) and nicotine in the 29 individuals analyzed.

Sample	DMP	DEP	DiBP	DBP	BBzP	DEHP	BPA	OP	NP	Nicotine
1	<MQL	4.33	5.20	1.25	<MQL	293	24.8	<MQL	<MQL	2.32
2	0.10	19.5	7.42	4.58	<MQL	31300	18.9	<MQL	17.9	1.12
3	0.03	5.38	3.28	1.21	<MQL	81.7	19.7	<MQL	<MQL	3.36
4	<MQL	178	4.38	1.03	<MQL	40.5	19.2	<MQL	<MQL	1.54
5	<MQL	11.1	5.16	1.52	<MQL	242	30.8	<MQL	<MQL	96.2
6	0.04	17.2	2.38	0.99	<MQL	19.4	18.6	<MQL	<MQL	19.3
7	<MQL	3.28	1.74	0.84	<MQL	107	26.5	<MQL	<MQL	2.87
8	0.05	6.45	3.24	1.02	<MQL	44.9	32.9	2.76	<MQL	<MQL
9	<MQL	<MQL	1.27	0.70	<MQL	6.38	18.7	<MQL	<MQL	37.0
10	0.04	18.0	3.04	1.14	<MQL	32.4	20.3	<MQL	<MQL	1.43
11	<MQL	46.2	3.00	1.11	<MQL	38.0	20.0	<MQL	<MQL	0.91
12	0.04	41.4	3.17	25.7	<MQL	91.2	25.5	13.0	19.2	2.27
13	0.05	5.96	4.31	4.11	<MQL	179	68.0	<MQL	<MQL	2.16
14	0.06	4.25	3.21	22.6	<MQL	195	33.1	11.1	12.5	0.64
15	<MQL	21.5	2.64	0.92	<MQL	24.2	22.4	<MQL	<MQL	0.72
16	<MQL	5.48	0.55	4.35	<MQL	22.7	2.27	<MQL	<MQL	<MQL
17	<MQL	4.37	0.88	1.67	<MQL	30.9	4.15	<MQL	<MQL	<MQL
18	<MQL	6.07	1.20	1.69	<MQL	66.8	68.4	<MQL	<MQL	<MQL
19	<MQL	2.37	4.07	<MQL	<MQL	136	38.7	<MQL	<MQL	16.3
20	<MQL	3.02	4.48	0.38	<MQL	85.6	24.5	<MQL	<MQL	<MQL
21	<MQL	5.48	0.82	<MQL	<MQL	13.8	14.7	<MQL	<MQL	<MQL
22	<MQL	5.69	1.55	2.62	<MQL	56.6	71.2	<MQL	<MQL	<MQL
23	0.03	3.38	1.29	0.59	<MQL	14.1	18.8	<MQL	<MQL	<MQL
24	0.08	73.0	3.80	3.07	<MQL	673	60.8	7.51	9.00	4.93
25	0.05	25.6	4.13	15.7	1.47	142	30.9	8.94	10.7	15.4
26	0.30	476	25.4	30.1	6.02	473	63.9	<MQL	<MQL	970
27	0.04	6.17	3.37	2.12	<MQL	43.8	30.0	4.37	<MQL	3.40
28	0.07	4.47	3.33	1.47	<MQL	89.5	118	2.18	<MQL	2.43
29	0.14	12.0	4.67	1.06	<MQL	77.6	33.6	<MQL	<MQL	2.30

<MQL: below method quantification limit.

Table S3b. Concentration of PAHs (ng mL⁻¹ of saline solution) in the analyzed samples.

Sample	Nap	Ace	Flu	Phen	Flt	Pyr	B(a)A	Cry	B(a)P	B(ghi)P
1	0.27	0.58	<MQL	<MQL	<MQL	1.42	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
2	0.92	0.62	<MQL	1.12	2.93	10.0	<MQL	1.49	5.24	3.66
3	0.23	<MQL	<MQL	<MQL	1.64	2.02	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
4	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	1.56	1.83	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
5	0.19	<MQL	<MQL	1.90	6.62	33.4	<MQL	<MQL	4.90	<MQL
6	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
7	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	2.06	4.64	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
8	<MQL	0.70	<MQL	<MQL	<MQL	1.41	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
9	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
10	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	1.51	1.48	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
11	0.17	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
12	<MQL	<MQL	<MQL	0.21	1.54	1.45	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
13	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	1.56	1.74	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
14	<MQL	2.64	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
15	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	1.82	2.88	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
16	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
17	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
18	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
19	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
20	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
21	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
22	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
23	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
24	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
25	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
26	<MQL	<MQL	<MQL	0.53	1.84	3.75	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
27	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
28	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
29	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	1.62	1.90	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL

<MQL: below method quantification limit.

Table S3.c. Concentration of OPFR, PCBs and pesticides (ng mL⁻¹ of saline solution) in the analyzed samples.

Sample	TCEP	TDCPP	TPhP	EHDPhP	TEHP	o.o.o-TCP	o.m.p-TCP	PCB 52	Chlorp	Chlorf	2,4'-DDD
1	<MQL	<MQL	2.70	1.21	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
2	<MQL	<MQL	<MQL	2.26	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	3.77	<MQL
3	<MQL	<MQL	6.62	1.47	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
4	<MQL	<MQL	<MQL	0.97	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
5	<MQL	<MQL	<MQL	2.76	1.92	<MQL	3.19	<MQL	6.93	<MQL	<MQL
6	<MQL	<MQL	11.8	0.89	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
7	<MQL	<MQL	<MQL	1.98	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
8	<MQL	<MQL	<MQL	2.01	<MQL	4.08	3.75	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
9	<MQL	<MQL	<MQL	0.72	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
10	<MQL	<MQL	<MQL	0.86	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
11	<MQL	<MQL	<MQL	1.21	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
12	<MQL	<MQL	<MQL	2.91	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
13	3.18	2.79	<MQL	2.00	2.50	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
14	3.26	<MQL	5.76	41.0	2.94	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
15	<MQL	<MQL	<MQL	1.67	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
16	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
17	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
18	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
19	0.36	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
20	0.35	<MQL	<MQL	0.92	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
21	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
22	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	0.54	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
23	<MQL	<MQL	<MQL	0.84	<MQL	<MQL	<MQL	0.13	<MQL	<MQL	<MQL
24	<MQL	<MQL	<MQL	4.85	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
25	<MQL	<MQL	<MQL	2.41	3.03	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
26	3.80	2.94	4.07	12.4	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	1.30
27	<MQL	<MQL	<MQL	1.87	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
28	3.60	<MQL	3.62	2.27	<MQL	4.34	4.08	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
29	<MQL	<MQL	<MQL	2.38	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	2.17	<MQL	<MQL

<MQL: below method quantification limit.

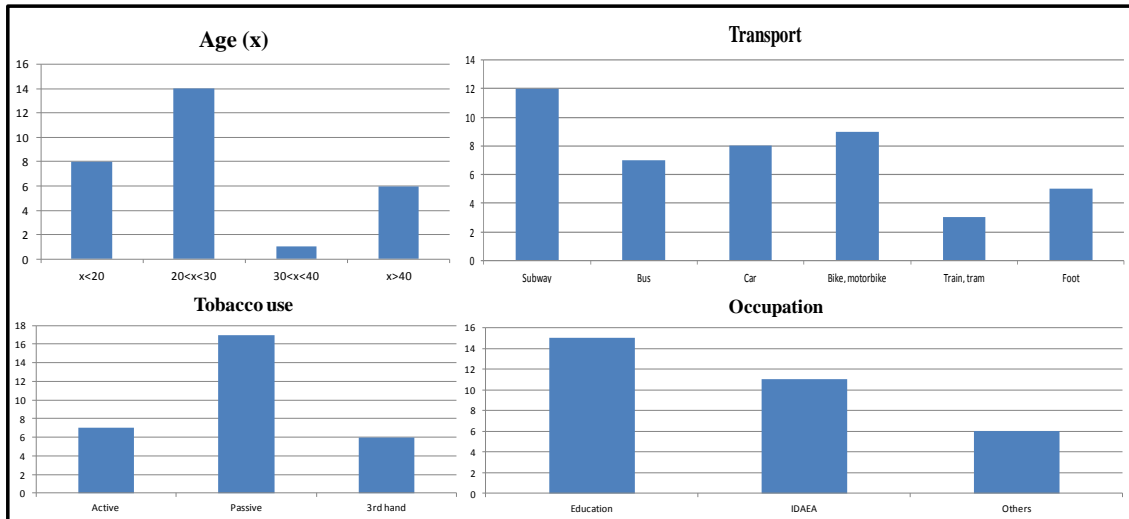


Figure S1. Distribution of samples into categories.

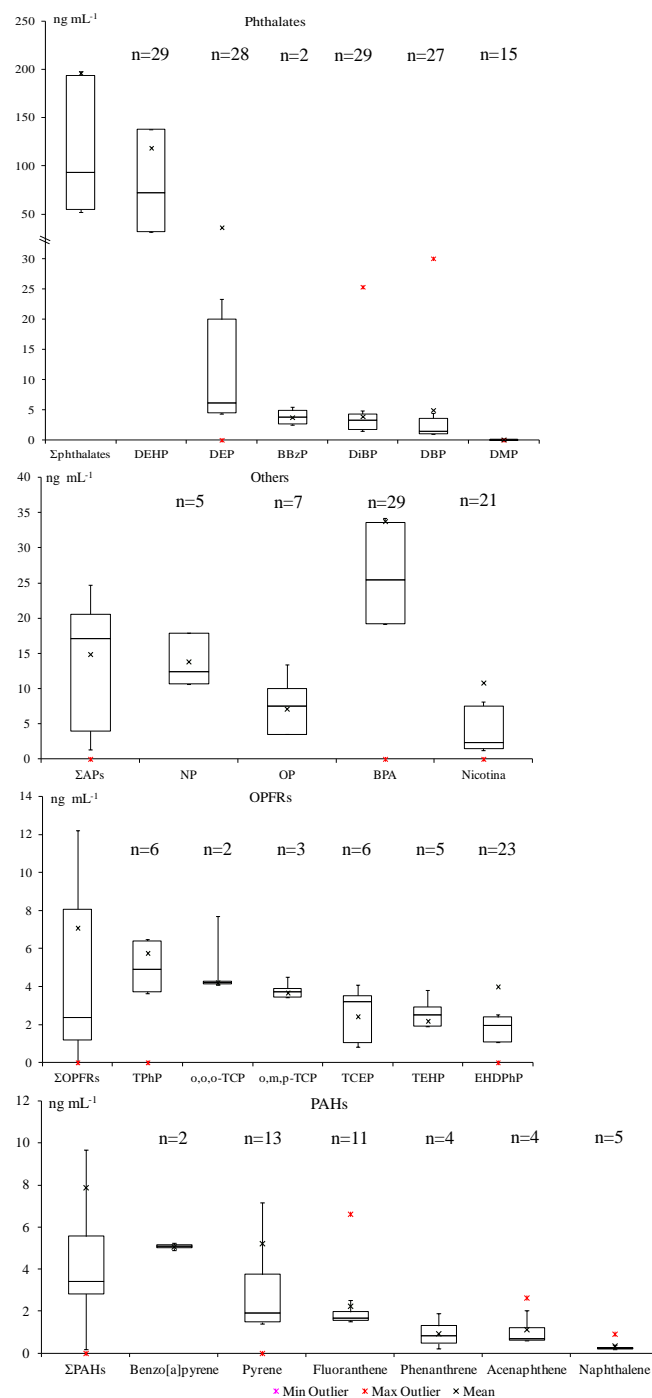


Figure S2. Box-plots for the main families and compounds encountered in nasal lavages. Concentrations are expressed in ng mL^{-1} . n represents the number of samples above the MQs out of 29 analyzed in nasal solution. Compound not plotted to allow an appropriate visualization were: DEHP ($31,300 \text{ ng mL}^{-1}$), DEP (476 ng mL^{-1}), DiBP (25.4 ng mL^{-1}), DBP (30.1 ng mL^{-1}), BPA (118 ng mL^{-1}), nicotine (970 ng mL^{-1}), TPhP (11.8 ng mL^{-1}), EHDPhP (41.0 ng mL^{-1}), pyrene (33.4 ng mL^{-1}).

4. Discusión general de los resultados

Los resultados de los cuatro trabajos realizados se discuten según las etapas seguidas en la propia Tesis. En primer lugar, se hace alusión al desarrollo del método de análisis y aspectos químicos como la técnica de muestreo, el tratamiento de la muestra y su extracción y análisis. Tras ello, se pasan a discutir tendencias generales que pueden extraerse del análisis global de los niveles de contaminantes encontrados en el PAI y en los lavados nasales. Por último, dos secciones tratan la evaluación del riesgo, por un lado, y la toxicidad de los PAHs tanto en Barcelona como Ecuador, por otro. La discusión termina con una puesta en perspectiva del trabajo realizado y con las líneas de futuro que, según lo observado en el trabajo de laboratorio, deberían continuar con el trabajo.

4.1. Método de análisis

El desarrollo de un método analítico requiere contar con el máximo de información posible acerca tanto de la matriz y los analitos de estudio como de la técnica que se usará para el análisis. Ha de tenerse en cuenta que la toma de muestra, su tratamiento y la extracción previos al análisis son factores que condicionan de un modo crítico los resultados obtenidos y en consecuencia su aplicabilidad y comparabilidad [12]. Además, otros factores que no suelen considerarse prioritarios a la hora de desarrollar un método analítico son el consumo excesivo de disolventes (halogenados o no) [238], de material plástico y de fungibles en general que en última instancia llevan, paradójicamente, a generar más residuos contaminantes e impacto medioambiental. En el caso particular que nos atañe, y tal como se indica en la introducción y en los diferentes capítulos de esta Tesis, el muestreo, el tratamiento de la muestra y la extracción son puntos clave para conseguir métodos de análisis fiables. A

continuación se discuten las distintas etapas analíticas y sus aspectos más relevantes.

4.1.1. Selección de la técnica de muestreo

La toma de la muestra requiere experiencia por parte de la persona que opera y que el material usado sea inerte para no alterar la composición del polvo. La selección de la técnica de recolección de polvo es también un punto importante de cara a agilizar la toma de muestra, asegurar que esta sea representativa y conseguir recuperaciones cuantitativas, y en función del tipo de estudio se elige una u otra [120].

En general, en estudios a gran escala se usan gamuzas (paños, trapos) humedecidos con un disolvente, dado que las aspiradoras de vacío se consideran más engorrosas y su uso está asociado con la resuspensión de las partículas más pequeñas ($< 10\mu\text{m}$), que no son retenidas por el aparato (a no ser que esté equipado con un filtro especial) [25]. Sin embargo, el uso de paños húmedos limita la expresión de los resultados a masa de contaminante por unidad de superficie en lugar de unidad de masa de polvo, pues no es posible determinar el peso del paño, que sufre abrasión durante el muestreo; este desgaste puede suponer contribución de contaminación a la muestra de polvo, bien con partículas del material de paño o bien con contaminación cruzada que este contenga [239], y tiene consecuencias en el posterior estudio del riesgo para la salud [6].

En este trabajo, la selección de la aspiradora y la escoba como técnicas de muestreo se hizo en base a criterios técnicos (reproducibilidad, facilidad de uso) y químicos (limpieza de los blancos, recuperaciones adecuadas). Por un lado, la aspiradora de mano se eligió debido al carácter de pequeña escala de las zonas de estudio, a la facilidad de prevenir la contaminación mediante la limpieza de sus piezas [6] y a su mayor polivalencia a la hora de enfrentarse a las diferentes

superficies sólidas de muestreo (desde repisas y estanterías de metal y madera más o menos lisas a suelos de material poroso como cemento en las que las recuperaciones de los contaminantes han demostrado ser peores utilizando gamuzas [120]). El uso de la aspiradora portátil permitió también facilitar las visitas a las instituciones que, en algunos casos, requerían tiempos y permisos de entrada limitados. Durante el muestreo hubo que controlar solamente la carga de la batería de la aspiradora (tras cada toma de muestra se cargaba completamente para que la potencia de aspiración fuera la misma) y el material para empaquetar y proteger la muestra.

El muestreo en la zona de la Amazonía ecuatoriana supuso desplazamientos constantes y la necesidad de optimizar el número de muestras recogidas por día, por lo que se hizo imposible mantener el uso de la aspiradora eléctrica y se utilizaron una escoba y un recogedor limpiados de forma meticulosa con agua destilada antes y después de cada muestreo.

Por otra parte, al incluir en el método de análisis las familias de los plastificantes (ftalatos) y monómeros (BPA y alquifenoles) hubo de comprobarse que no existían contaminaciones cruzadas o por el material usado. En nuestro caso, los únicos plásticos presentes durante el muestreo fueron el de la aspiradora de mano *Bosch BKS4* (14.4 V) para Barcelona y el de la escoba en Ecuador, que en cualquier caso no aportaron de forma apreciable contaminantes a la matriz. Prueba de ello es el análisis de blancos que se realizó durante la puesta a punto del método (artículo 1, información suplementaria, tabla SI2). Tal y como se indica en ese capítulo, se limpió un suelo polvoriento con acetona, se aspiró y se trató como una muestra corriente para comparar si existía una contribución adicional por parte del material plástico de la aspiradora. La comparación de estos blancos de muestreo (*aspiration blanks*, AB) con los blancos del procedimiento de extracción (*procedural blanks*, PB) permitió comprobar que el plástico de la estructura no contribuye a los niveles de la

muestra y que, en efecto, la limpieza previa al muestreo realizada a cada pieza de la aspiradora [6, 239], la escoba y recogedor [130] evita la contribución de otros contaminantes. En la tabla SI2 del artículo 1 se muestra pues cómo los valores promedio AB son menores que los PB, lo cual significa que, para un mismo procedimiento de extracción, la hipotética contribución adicional de los blancos AB no existe. La comparación de los blancos de aspiración con los blancos obtenidos de las muestras tomadas en Ecuador también corrobora la ausencia de contribución plástica de la escoba.

Tras la toma de la muestra y su debido envoltorio en papel de aluminio para aislarla, el transporte al laboratorio se realizó en una nevera de poliestireno.

4.1.2. Tratamiento de muestra

4.1.2.1. Conservación

En el presente trabajo, las muestras de polvo se conservaron de una a tres semanas en su envoltorio de papel de aluminio debidamente aislado y refrigerado una vez llegadas al laboratorio (cierre hermético, oscuridad, temperatura baja). Tras esto, la muestra se homogeneizó utilizando dos tamices (500 y 125 μm) y la fracción pasada a través del tamiz de 125 μm se conservó en viales de centelleo de vidrio cubiertos con papel de aluminio para aislarlos de la luz y fue devuelta al frigorífico hasta el momento de la extracción. El principal factor que puede darse en este lapso de tiempo que va desde la toma de la muestra a su tratamiento y desde su análisis en adelante (su conservación para futuras pruebas o analíticas) es la degradación química y biológica que la muestra puede sufrir.

Pese a la existencia de cierta información sobre la degradación de las diferentes familias, no hay estudios que traten de caracterizar dicho proceso de un modo sistemático, ni que recomienden una estrategia apropiada de almacenamiento del polvo muestreado. La bibliografía sugiere que la degradación se ve frenada en los ambientes de interior por la ya citada ausencia de condiciones meteorológicas adversas [27], si bien algunos ambientes como el interior de los coches pueden exacerbar este proceso por el efecto invernadero que en ellos se da [240]. Por ejemplo, se ha encontrado que la degradación térmica y la debromación y dehidrobromación fotolíticas son procesos de descomposición que siguen el BDE-209 y el hexabromociclododecano (HBCD), respectivamente, para dar especies como los pentabromociclododecenos (PBCDs) y tetrabromociclododecadienos (TBCDs), en el caso del HBCD [241]. Dado el carácter persistente de algunos ftalatos como el DBP, ciertos trabajos abordan el estudio de su descomposición fotolítica para facilitar su eliminación de, por ejemplo, plantas de tratamiento de lodos [242]. En estos trabajos se insiste en la persistencia de esta familia de compuestos tanto en sistemas acuáticos como en la atmósfera (22 años y hasta 6 días, respectivamente) [243]. Otro ejemplo de estudio de degradación, en este caso sobre pesticidas, lo lleva a cabo Polyakova et al. investigando qué condiciones de radiación son las óptimas para eliminar el HCH [244]. Existe incluso un estudio que propone un método de dehalogenación reductiva de PCBs y pentaclorofenol (PCF) basado en un proceso mecánico con un molino de bolas [245].

En cualquier caso, no se ha analizado la degradabilidad de los contaminantes orgánicos en el polvo, que podría verse muy afectada por su diferente composición. Los estudios sobre degradación se limitan a indagar en los mecanismos de degradación activa de los contaminantes (es decir, cómo producir *in situ* la degradación de un contaminante, qué condiciones se necesitan y cuál es el mecanismo por el cual se da), pero no en cuáles de los

factores que afectan al polvo lo alteran, cómo y en qué grado. Algunos trabajos prestan atención en condiciones de laboratorio a los productos de degradación a nivel de monitoreo y a los diferentes orígenes que tienen en función de sus perfiles, pero no se paran a evaluar en qué grado esos metabolitos han sido generados por la acción física o química de la matriz en la que se encuentran [246].

Parece que la comunidad científica involucrada en el estudio de los contaminantes en polvo aún no ha cobrado consciencia de que es un medio con gran cantidad de materia orgánica en el cual se pueden dar procesos dinámicos y catalíticos de composición y descomposición que transformen los contaminantes en productos más reactivos (o persistentes) y de riesgo para el medio y la salud humana. Starr et al. llevaron a cabo un experimento para averiguar si los metabolitos usados como biomarcadores de ciertos piretroides están presentes en el polvo y así evitar sobreestimaciones de la exposición humana al pesticida en cuestión [247].

Junto a esta degradación química ha de considerarse la biológica. Al contrario que la primera, sí hay algún estudio bajo condiciones de laboratorio que refiere resultados de actividad enzimática o microbiana y sus efectos sobre los contaminantes en el polvo. Acosta-Martínez y Zobeck generan polvo de varios tamaños de partícula a partir de suelos agrícolas y determinan si la actividad enzimática que encuentran está correlacionada con el origen y el uso previo de dichos suelos [248]. En concreto, refieren actividades β -glucosidasa, fosfatasa alcalina y arilsulfatasa relacionadas con la degradación de celulosa (cadenas de hidrocarburos alifáticos) y la mineralización en el suelo de fósforo y azufre, respectivamente. Esto significa que, en efecto, el polvo posee capacidad de biodegradar aquellas moléculas adsorbidas a él y, por tanto, es importante conocer hasta qué punto esta actividad sigue en curso en las condiciones de muestreo y conservación arriba citadas. Johnsen et al. utilizan suelos para

comprobar su actividad microbiana (bacterias heterótrofas) de degradación de PAHs [249]. Realizando un experimento similar al sugerido con anterioridad para comprobar la degradación química en el polvo, dopan las muestras de suelos con polvo de calles (con un contenido muy bajo en PAHs totales) y siguen el incremento de la actividad microbiana y sus efectos. De este modo, comprueban cómo los PAHs de hasta 4 anillos aromáticos son degradados en hasta un 20%, pero no así los más pesados de 5 y 6 anillos. Esto, en conjunción con la degradación química y la volatilización desde la matriz, parece hacer que se pierdan en mayor proporción los más ligeros hasta que se alcanza cierto equilibrio entre la sorción y desorción de PAHs. No ocurre lo mismo con los pesados, que parece que aumentan en proporción de forma constante conforme se añade el polvo, lo cual puede estar unido también a su unión con el carbono orgánico y, por tanto, con su baja biodisponibilidad [249].

En vista de esta actividad biológica, la esterilización de la muestra con radiación γ es un paso que se incluye en algunos trabajos [12], si bien en nuestro estudio no se llevó a cabo, por lo que es posible que aquellas muestras con mayor contenido en materia orgánica contengan microorganismos que en mayor o menor grado hayan alterado al cabo de un tiempo la composición original de las mismas. No obstante, y a la vista de que los resultados obtenidos concuerdan con la bibliografía, puede aventurarse que si existe degradación química o biológica de los contaminantes, esta es o muy pequeña o equivalente a la del polvo analizado en otros estudios, pues de no ser así la comparación de los datos estaría comprometida.

4.1.2.2. Selección del tamaño de partícula

Dado que al tamizar hacia menores tamaños de partícula se desecha gran parte de la masa y la cantidad de muestra disponible disminuye, la selección de dicho tamaño presupone conocimiento de a) la distribución de los niveles de los contaminantes seleccionados en función del tamaño de partícula [25, 250, 251] y

b) el objetivo del estudio (si la intención es realizar una evaluación de la exposición y riesgo deben conocerse los procesos de exposición vinculados a tal fracción) [6]. Los principales intervalos de tamaño de partículas se establecen desde la $PM_{2.5}$ como *gruesas* ($> 2,5\mu m$), *finas* ($< 2,5 \mu m$) y *ultrafinas* ($< 0,1 \mu m$) [12], si bien el monitoreo sistemático y la regulación se hacen incluyendo también la fracción de $10 \mu m$, por encima de la cual las partículas se consideran *supergruesas* [187]. Varios estudios ya considerados clásicos establecen cómo la concentración de contaminantes en polvo aumenta dramáticamente al disminuir el tamaño de partícula por debajo de los $10 \mu m$ [25, 252]. También la evaluación de efectos sobre la salud apunta en la dirección de considerar las partículas ultrafinas y submicrométricas (con mayor superficie específica y número) como el rango más interesante [253].

Por ello, y dado que el presente estudio pretendía evaluar en mayor grado los niveles de contaminantes y la exposición, fue necesario encontrar un equilibrio entre la concentración de contaminantes que se encontrará en la fracción seleccionada, su propensión a ser incorporada y asimilada por el cuerpo humano (biodisponibilidad) y la disponibilidad de técnicas de tamizado en el laboratorio. Así, en el presente trabajo se seleccionó el tamiz de $125 \mu m$ para eliminar la fracción de menor interés para el estudio de contaminantes orgánicos ($>125 \mu m$) y retener la fracción de menor diámetro que se adhiere con más facilidad a la piel y es inhalada e ingerida en mayor proporción por el ser humano [27, 182]. Además, este tamiz permite obtener una cantidad de muestra suficiente para realizar el análisis y repetirlo en caso de necesidad (la cantidad de muestra necesaria para analizar contaminantes orgánicos es mayor que la requerida para, por ejemplo, el análisis de metales) [6]. Como se ilustra a continuación, esta elección del tamiz condiciona todos los resultados analíticos obtenidos *a posteriori*.

Para caracterizar la matriz estudiada y el efecto de la selección del tamiz se tomaron tres muestras de polvo de diferentes ambientes y se realizó un conteo de los tamaños de partícula. Las muestras seleccionadas para ello fueron de polvo de casa, de coche y de calle (esta última no incluida como tal en ningún capítulo de la Tesis pero bien caracterizada a nivel de contaminación). Se pesaron 50 μg de cada muestra en una placa de Petri y usando un filtro cuadrulado como guía se fotografiaron las partículas con un estereomicroscopio Leica EZ4D (10447200 SS33189) con un aumento de 35x. Tras ello, las partículas se clasificaron en función de su diámetro usando el software Leica Application Suite EZ (versión 1.3.0/Build 3.1.170.0). El criterio seguido para medir el diámetro de las partículas fue elegir la longitud del lado menor que permite su paso por el poro del tamiz; esto se hizo así debido a que, si bien una partícula alargada de longitud 150 μm no podría pasar *a priori* a través del poro de 120 μm , se observan partículas de esos tamaños en las fracciones menores debido a su paso a lo largo de su eje longitudinal, cuyo diámetro es menor (esta situación se da frecuentemente con el pelo presente en el polvo). Los tamaños de partícula observados en estas muestras se muestran en la figura 25 y la tabla 14.

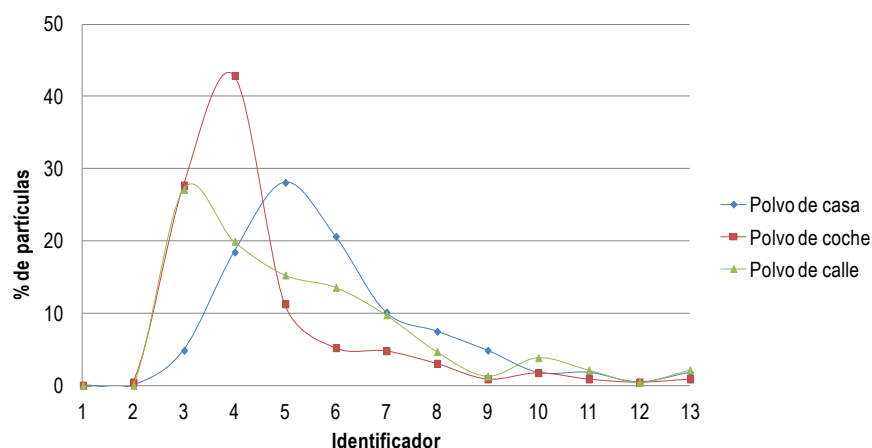


Figura 25. Representación del porcentaje de partículas observadas para cada fracción observada entre $<0.001 \mu\text{m}$ y $>0.1 \mu\text{m}$ para las distintas muestras de PAI (casa, coche) y PAE (calle).

Tabla 14. Proporciones de las distintas fracciones de partícula observadas en las muestras recogidas en una casa, un coche y una calle de Barcelona.

Fracción (μm)	Identificador	Porcentaje de partículas (%)		
		Polvo de casa	Polvo de coche	Polvo de calle
$0 < x \leq 0,001$	1	0,00	0,00	0,00
$0,001 < x \leq 0,0025$	2	0,00	0,40	0,00
$0,0025 < x \leq 0,010$	3	4,80	27,7	27,1
$0,01 < x \leq 0,02$	4	18,4	42,9	19,9
$0,02 < x \leq 0,03$	5	28,1	11,3	15,3
$0,03 < x \leq 0,04$	6	20,6	5,20	13,6
$0,04 < x \leq 0,05$	7	10,1	4,80	9,70
$0,05 < x \leq 0,06$	8	7,50	3,00	4,70
$0,06 < x \leq 0,07$	9	4,80	0,90	1,30
$0,07 < x \leq 0,08$	10	1,80	1,70	3,80
$0,08 < x \leq 0,09$	11	1,80	0,90	2,10
$0,09 < x \leq 0,1$	12	0,40	0,40	0,40
$x > 0,1$	13	1,80	0,90	2,10

Del conteo de las partículas se observa, a nivel cualitativo, que a) la distribución gráfica de las partículas es gaussiana (normal) y muy similar a las reportadas en estudios previos [25, 251] y que b) dicha distribución se “corta” drásticamente en la zona de partículas menores de $2.5 \mu\text{m}$, cuya ausencia puede relacionarse con dos factores que se suman a lo largo del muestreo y afectan a la caracterización de la muestra. En primer lugar, el uso de una aspiradora de vacío limita la distribución de partículas, pues tal y como se ha citado con anterioridad las más finas ($\leq 2-4 \mu\text{m}$) se pierden a través del mecanismo de aspiración [25]. Las aspiradoras de vacío domésticas tienden a dispersar las partículas de polvo de menor diámetro a través de las paredes de la bolsa de vacío y por eso las partículas mayores de $10 \mu\text{m}$ aparecen en mayor número [252]. Este resultado está de acuerdo con la distribución encontrada por Cao et

al. (2014) en muestras de polvo recogidas en dormitorios de Pekín (China), en la cual las partículas superiores a 10 μm se encontraron en mayores proporciones que las finas y ultrafinas [251]. Además, en un supuesto caso de conseguir retener esa fracción más pequeña mediante los filtros adecuados (*calcetines* de nylon, *dedales* de celulosa y otros filtros y microfiltros de diferentes materiales y tamaños de poro) [6], la bibliografía apunta a otras técnicas mecánicas de separación más precisas tales como tamices vibradores automatizados en lugar de un tamiz “de mano” [254]. En segundo lugar, el microscopio utilizado para fotografiar tiene un aumento máximo de 35x (1 píxel = 0.0015 mm), lo cual limita la cantidad de partículas de menor tamaño que puede ser observadas con nitidez y medidas con precisión.

Además, se llevó a cabo un análisis elemental de las tres muestras seleccionadas para tratar de relacionar un mayor contenido en carbono, partículas de menor tamaño y concentraciones más elevadas, pero no se encontró información relevante. La tabla 15 recoge las proporciones (sin diferenciar entre carbono orgánico e inorgánico), en las cuales sí puede observarse una tendencia de mayores contenidos de C y H (y con ello presumiblemente mayores niveles de materia orgánica) en el PAI frente al PAE:

Tabla 15. Proporciones de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) encontradas mediante análisis elemental de las muestras de PAI y PAE.

Muestra	Pesada (mg)	Porcentaje (%)			
		C	H	N	S
Casa	0,973	35,26	4,73	8,16	0,58
Coche	0,932	20,31	2,44	1,37	0,22
Calle	0,983	15,04	1,47	0,50	0,11

A la vista de estos resultados y los trabajos citados con anterioridad, puede concluirse que a) las concentraciones de contaminantes encontradas son principalmente debidas a la adsorción de los analitos sobre las partículas en el rango de 10 a 70 μm y que b) por razones metodológicas no ha sido posible muestrear y caracterizar los niveles de contaminantes de un modo cuantitativo en las partículas finas y ultrafinas de polvo. Esto se traduce en una limitación de la metodología: la imposibilidad de usar los datos obtenidos para llevar a cabo estimaciones de “uptake” a través de inhalación. Las concentraciones de contaminantes encontradas pertenecen a todo el rango de 10 a 70 μm y por lo tanto son aptas para llevar a cabo estudios de exposición dérmica e ingestión, pero no pueden asociarse con procesos de exposición por inhalación, pues sólo la parte submicrométrica y ultrafina alcanza los pulmones, bronquiolos y transloca al sistema cardiovascular (y de ahí a otros órganos) [253]. En este punto puede discutirse brevemente también hasta qué punto la toma de la muestra con una escoba evita el problema de la pérdida de la fracción de partículas más pequeñas, dado que el polvo se recoge empujando suavemente el material de las superficies hacia el recogedor, y pese a que parte de las partículas más ligeras se resuspenden la cantidad de fracción fina obtenida tras el tamizado es mayor.

Una mejora del procedimiento para paliar esta deficiencia habría de pasar necesariamente por implementar alguna de las técnicas de muestreo existentes (recogidas en [6] y ya citadas) y así retener la fracción más pequeña (o idear una nueva), o bien recurrir al muestreo pasivo, que pese al mayor consumo de tiempo permite recolectar cantidades mayores de partículas finas sin la fracción más gruesa [205]. Gustafsson et al. (2018) han encontrado recientemente que sólo un pequeño porcentaje (0.6%) de las partículas contenidas en el polvo depositado se corresponden con la fracción respirable (que no inhalable), de ahí que el riesgo asociado a su exposición en un episodio

normal de contaminación por partículas en suspensión sea más bajo que el de la ingestión y la absorción dérmica [26].

4.1.3. Extracción

4.1.3.1. Método multiresiduo

El desarrollo de un método analítico de extracción y análisis de contaminantes es un trabajo delicado que debe considerar todas las características que definen fisicoquímicamente a un analito junto con otros factores como el tiempo y los recursos económicos. Es por ello que históricamente, y en pos de un mejor entendimiento de los procesos que rigen la emisión, transporte, acumulación y degradación de los contaminantes orgánicos, las familias de compuestos químicos han tendido a ser estudiadas por separado. Esto permite mejorar la elección del disolvente, del proceso de limpieza, de las condiciones cromatográficas, etc., orientando todas estas elecciones hacia la que se cree más óptima en función de la información de que se dispone.

Por ello, es ya habitual ver métodos de extracción cada vez más específicos de una familia de contaminantes concreta (los *trending topics* de estudio marcan la línea a seguir en función de la urgencia del estudio, de qué es más fácilmente publicable, de la opinión pública, etc.), pero en los últimos años también se ha tomado consciencia de la necesidad de avanzar hacia un estudio más multidisciplinar que permita la detección simultánea de varias familias de compuestos. Disponer de información más variada permite entender más fácilmente no sólo cómo los contaminantes se acumulan y adsorben al polvo en función de sus propiedades fisicoquímicas y de factores externos, sino que de cara al análisis de la exposición y la evaluación del riesgo es necesario su estudio como un todo para comenzar a observar efectos de sinergia y toxicidad

por adición como las que pueden darse en las mezclas de pesticidas [32, 255]. En definitiva, es necesario estudiar la naturaleza de la complejidad química a la que nos enfrentamos por el simple hecho de desarrollar nuestra actividad en ambientes de interior, y para ello el desarrollo de métodos multiresiduo de análisis es de vital importancia [256].

Son dignas de ser destacadas nuevas tendencias en el desarrollo de métodos de análisis que incluyen múltiples familias químicas y que además evitan en parte la complejidad de la parte analítica aprovechando información ya existente en bibliotecas de cromatogramas, curvas de calibrado, espectros MS, IR, etc., como el llamado Sistema Automatizado de Identificación y Cuantificación mediante Base de Datos para cromatografía de gases y espectrometría de masas (AIQS-DB/GC-MS), desarrollado como herramienta de *screening* [257] y empleado en estudios en polvo para detectar cerca de 1,000 contaminantes al mismo tiempo [125]. En este sentido, la acumulación de datos empíricos en bases de datos como la citada o el desarrollo de una experimentación basada en seres humanos permitirá que en los años venideros se hagan también grandes avances para favorecer una definición más precisa y ética de la toxicología de los contaminantes orgánicos sin tener que emplear para su estudio modelos animales [258, 259].

En lo referente a la presente Tesis el trabajo ha sido más modesto respecto al número de compuestos objetivos pero los resultados proporcionan información muy útil. La detección simultánea de ftalatos, APs, BPA, PAHs, OPFRs, PCBs, pesticidas y nicotina ayuda a caracterizar su acumulación y la exposición humana. Conociendo las principales actividades que se desarrollan en cada zona muestreada o ciertas características como el consumo de tabaco, el almacenamiento de productos de limpieza o agrícolas se deducen patrones de emisión, transporte y deposición de los contaminantes. Ejemplos de ello son las proporciones, siempre mayores, de ftalatos encontradas en las muestras de

casas, bibliotecas, museos, institutos, coches e incluso en los lavados nasales. Estas concentraciones informan de una mayor presencia de estos contaminantes debido a su uso en materiales de construcción y de una más que probable conexión entre los niveles que se encuentran en el polvo y la incorporación (*intake*) humana. La nicotina y los PAHs, por otro lado, aparecen claramente correlacionados a través de un análisis de PCA con aquellos lugares en los que se permite el consumo de tabaco (artículo 2). Una ventaja más del método multiresiduo es esta: obtener información sobre diferentes compuestos químicos que se encuentran presentes en un momento concreto en una única muestra de polvo y a partir de una misma extracción.

Una vez fundamentada su necesidad, el diseño del método multiresiduo de extracción debe plantearse *ab initio* teniendo en cuenta la necesidad de analizar un elevado número de muestras. Una vez seleccionados los analitos de estudio y consultada la bibliografía pertinente, ¿cuál es el paso que ha de darse para elegir entre la amplia variedad de opciones? ¿cómo se puede optimizar el método de un modo fiable? Es habitual que el planteamiento para el análisis de una muestra medioambiental se haga desde planteamientos químicos: selección del disolvente orgánico, solubilidad, temperatura, tiempo de agitación, sorbente para la limpieza, pH idóneo, necesidad de derivatización, etc. La selección de todos estos elementos se ha realizado en base a una serie limitada de pruebas en el laboratorio que indican cuál de entre todas las opciones probadas es la más idónea. El conjunto de todos los factores considerados conforma lo que se conoce como sistema analítico y es responsable de la precisión de los datos obtenidos [260].

Para agilizar la optimización del método analítico se puede hacer uso de la quimiometría, una disciplina que utiliza métodos estadísticos sobre datos químicos para extraer la información química más relevante y así optimizar el proceso de extracción con fiabilidad, tan necesaria si se tiene en cuenta que

dichos datos también se usan para evaluar los riesgos que conllevan los contaminantes para el ser humano [260]. La herramienta utilizada para optimizar las condiciones de extracción es el *diseño experimental* (DOE, “design of experiments”) y permite evaluar una serie de condiciones experimentales o factores a varios niveles (por ejemplo, una mezcla de disolventes orgánicos –factor- en diferentes proporciones –niveles-) para concluir con certeza estadística cuál de las opciones es la óptima en función del parámetro deseado. El campo de aplicación del DOE es tan vasto como la necesidad de desarrollos metodológicos, por lo que su uso puede ir desde la optimización de métodos de extracción [260] hasta la determinación de los factores que influyen en la purificación de agua contaminada con metal [261], por poner un ejemplo.

Para el desarrollo del DOE en la presente Tesis se consultó el material publicado por Daniel Peña [262] y el software *Statgraphics Plus Version 5.1*, si bien ya existen diferentes estudios que abordan el diseño de un método de extracción desde esta misma perspectiva más multidisciplinar para pesticidas nitrogenados [260], organoclorados [263] y organofosforados [264]. En el presente caso, se usó el DOE para evaluar qué disolvente permitía obtener una mejor recuperación de los analitos del polvo, por lo que se fijó una recuperación óptima de 100% y se comparó a través de análisis de varianza (ANOVA) las diferentes respuestas obtenidas tras extraer y analizar por GC-MS/MS. Otro factor evaluado fue el uso o no del disolvente usado como *keeper*. Para ilustrar la significación de los efectos de cada factor se usan habitualmente los diagramas de *Pareto* y de *efectos principales*, así como las *superficies de respuesta* [263], dos de los cuales se incluyen en la figura 20. La coexistencia de estos dos factores en el mismo DOE hizo imposible obtener una superficie de respuesta que muestre gráficamente el punto óptimo, ya que la proporción de disolventes se considera una variable continua y el uso/no uso de *keeper* es una variable discreta, lo cual los hace irrepresentables en un mismo gráfico. En la figura 26 se muestra un

ejemplo de diagramas de Pareto, de efectos principales y de superficies de respuesta estimada que muestran el punto óptimo de las condiciones estudiadas para la extracción del pesticida Aldrin desde la fracción fina de sedimentos del río Yangtsé (China).

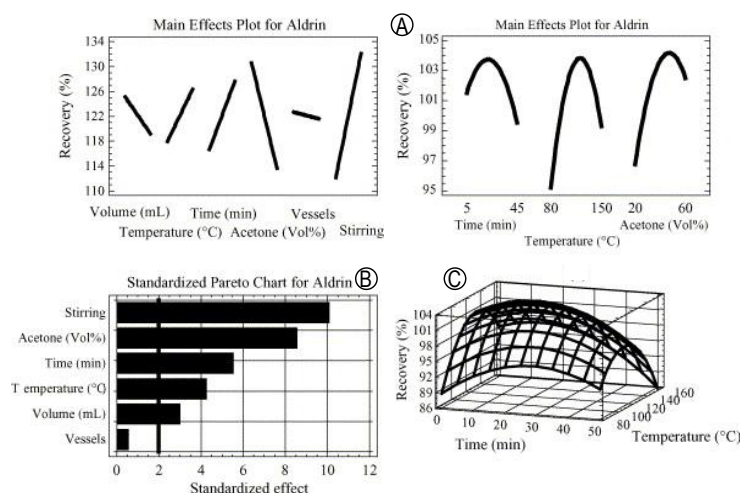


Figura 26. Ejemplos de diagramas de efectos principales (A), de Pareto (B) y superficies de respuesta (C). Extraído de Gfrerer y Lankmayr (2005) [263].

4.1.3.2. Uso de disolvente “keeper”

El disolvente elegido para actuar como *keeper* fue el isooctano, debido a su mayor punto de fusión respecto del hexano y la acetona (68°C y 56°C, respectivamente, frente a los 99°C del isooctano). La adición de pequeñas cantidades de disolventes de mayor peso molecular y, por tanto, un punto de ebullición más elevado es una rutina que se sigue en muchos protocolos de extracción para reducir las pérdidas de analito asociadas al proceso de preconcentración y mejorar así las recuperaciones [238]. El método presentado en esta Tesis emplea un equipo de evaporación *Turbovap* (Caliper Life Sciences). El proceso de preconcentración del extracto consiste en aplicar un tenue flujo de nitrógeno (si fuera aire la muestra puede oxidarse) sobre el extracto, de modo que las moléculas del disolvente de la fase gas en equilibrio con la fase líquida son desplazadas y la presión parcial de dicho disolvente (hexano:acetona) sobre la superficie del líquido disminuye, favoreciéndose el desplazamiento del

equilibrio hacia la evaporación de más disolvente. Este proceso de evaporación requiere un aporte energético que, a nivel molecular, se traduce en una disminución de la temperatura del extracto, por lo que el proceso de preconcentración suele acompañarse de un ligero calentamiento de la mezcla usando un baño isotérmico que facilita que el proceso de volatilización siga dándose. Este calentamiento no supone degradación térmica de la muestra, pero si es combinado sin control junto a un flujo de nitrógeno excesivo sí puede suponer la co-evaporación de analitos de interés junto al disolvente. Para evitar esto en la mayor medida de lo posible, se eligió un flujo de nitrógeno inferior a lo empleado habitualmente, aunque ello supusiera un mayor tiempo de preconcentración. El uso del *keeper* suele abordarse de dos modos: puede añadirse al comienzo de la evaporación o bien puede hacerse cuando el volumen del extracto es de unos cuantos mililitros [238].

En lo que respecta al presente trabajo, el uso de isooctano como *keeper* durante el proceso de preconcentración no supone una mejora de la recuperación final del analito, tal y como muestra el análisis de la respuesta de los experimentos planteados en el diseño experimental (artículo 1). Este resultado no entra en conflicto con el hecho de que el uso de disolventes *keeper* esté extendido, sino que más bien refuerza la idea de que, en ocasiones, la efectividad de un método de extracción puede incrementarse si se sacrifica el factor tiempo, uno de los que más suele buscarse ahorrar. En el caso presente, reducir el flujo de nitrógeno a un mínimo sigue permitiendo la evaporación del disolvente, pero a un ritmo tan bajo que, si bien hace que la preconcentración se alargue, evita la co-evaporación cuantitativa de analitos volátiles como pueden ser el naftaleno o la nicotina. No obstante, que la pérdida de analitos por co-evaporación no sea cuantitativa no significa que sea inexistente. Esta inevitable carencia asociada al mismo proceso de preconcentración puede observarse en la tendencia a obtener mejores recuperaciones de aquellos compuestos más

pesados: TPhP, TBOEP, 1,2-benzantraceno, EHDPPhP, criseno, TEHP, PCB 180, DEHP, TCPs, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*a*]pireno, indeno[1,2,3-*cd*]pireno, dibenz[*a,h*]antraceno y benzo[*g,h,i*]perileno.

4.1.3.3. Contaminación de fondo

La extracción y limpieza (“clean-up”) de las muestras es un proceso largo que consta de varios pasos en los que los riesgos de pérdida de analitos y contaminación de la matriz aumentan con cada operación. Si bien concentraciones altas de analito en los blancos de procedimiento suelen estar asociadas con un aumento de los LOD del método y una mayor incertidumbre en la medida del analito en las muestras, es también cierto que conseguir un nivel mínimo de blancos controlado requiere la implementación de una *sala blanca* en la que, por ejemplo, las estancias se mantienen en una escala de presiones por encima de la exterior, de modo que el flujo de aire al abrir una puerta impide que entre aire contaminado con partículas en suspensión o microorganismos [265]. No todas las instituciones ni grupos de investigación puede permitirse (ni reciben fondos para ello) trabajar en tales instalaciones. Por ello, el control ha de realizarse identificando y reduciendo todas las posibles fuentes de contaminación, incluyendo las de menor importancia; cuando se introduce un nuevo método en el laboratorio, ha de cuantificarse la contribución del blanco en cada paso, y este cómputo global del blanco de procedimiento incluye la estimación de su incertidumbre a partir de medidas repetidas [265].

De acuerdo con la bibliografía consultada y con los propios resultados de este trabajo, los grupos de compuestos presentes en mayores concentraciones como contaminación de fondo son los ftalatos, los retardantes de llama y algún PAH de bajo peso molecular (LMW PAH). En concreto, los que presentan más altas concentraciones en este trabajo son el naftaleno, DEP, DiBP, DBP, BPA y DEHP. Todos estos ftalatos han aparecido ya en diversos estudios como

contaminación de fondo habitual en el laboratorio [6, 266-268], así como el BPA [269, 270], los OPFRs [9, 271] y los PAHs [272, 273]. Algunos de estos compuestos poseen elevados coeficientes de variación ($> 20\%$) que impiden considerar reproducible su contribución en los blancos (naftaleno, acenaftileno, fenantreno, 1,2-benzantraceno, criseno, benzo[*a*]pireno, nicotina, DMP, DEP, DiBP, DBP, BBzP, DEHP, OP, NP, 2,4'-DDD, TBOEP, EHDPPhP, TEHP y TCPs). Es interesante ver cómo en función de fluctuaciones ambientales (aire, partículas en suspensión, polvo depositado) los niveles de los blancos varían. En la figura 27A se representan cinco valores medios (para $n=2$ cada uno) de blancos realizados durante cinco extracciones semanales consecutivas (cada diez muestras se colocaron $n=2$ blancos de procedimiento) realizadas entre enero y febrero de 2017. Se incluyen compuestos con alta variabilidad (naftaleno, DEP, BPA y DEHP) y con valores basales distintos de cero más reproducibles (nicotina, acenaftileno, DBP, TDCPP, TPhP y EHDPPhP). Esta contribución de contaminación procedente del entorno del laboratorio sobre las muestras es en cualquier caso controlada mediante la sustracción de los blancos de procedimiento. La figura 27B muestra un gráfico similar a la figura S utilizando barras de error para la desviación estándar de las medias de las cinco semanas. Sólo se detalla para aquellos compuestos con una SD superior a 10, considerados de alta variabilidad.

La utilización de la media aritmética para representar los valores de cada conjunto de blancos resta variabilidad a los datos, que oscilan en ocasiones de cero a varias decenas o centenas de ng g^{-1} , no sólo comparando las diferentes semanas de extracción, sino también dentro de los dos blancos de procedimiento llevados a cabo durante la misma semana como parte del mismo conjunto de muestras. Por ejemplo, la nicotina pasa de valores nulos a alcanzar una concentración de 32,8 y 14,5 ng g^{-1} en los dos blancos de la segunda semana de extracción. El BPA oscila entre el cero y valores tan dispares como 214 ng g^{-1}

en la tercera semana, si bien la obtención del otro blanco con un valor nulo hace que la media baje hasta 107 ng g^{-1} , que es el valor representado en la figura 21. Esta gran variabilidad se debe sin duda a contribuciones externas que, debido a la temporalidad de la extracción (las diez muestras no puede procesarse todas simultáneamente en todo momento), afectan de forma diferente a los blancos. Otros contaminantes se encuentran presentes con frecuencias elevadas pero a concentraciones medias más bajas y constantes, como el fluoreno (90% , 4 ng g^{-1}), TCEP (80% , $12,5 \text{ ng g}^{-1}$), OP (80% , $11,5 \text{ ng g}^{-1}$), NP (80% , $10,9 \text{ ng g}^{-1}$), fluoranteno (70% , $1,9 \text{ ng g}^{-1}$), TDCPP (90% , $1,6 \text{ ng g}^{-1}$), TPhP (90% , $6,2 \text{ ng g}^{-1}$), TEHP (70% , $1,4 \text{ ng g}^{-1}$).

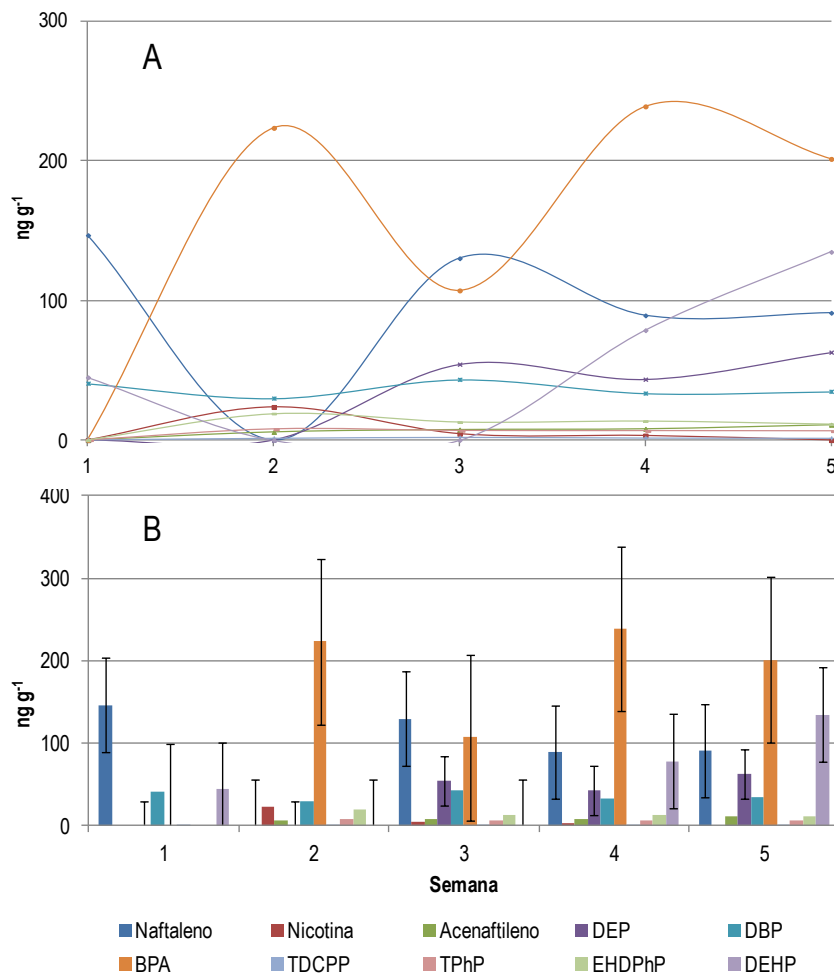


Figura 27. A) Valores medios (calculados desde $n=2$ blancos de procedimiento) de los niveles de algunos SVOCs en la contribución del blanco durante cinco extracciones consecutivas. B) Blancos de procedimiento y desviaciones estándar mayores de 10.

De entre los ftalatos, el DEP, DBP y DEHP son los que se encuentran más frecuentemente y en mayores concentraciones (en el rango de <1 a 2.500 ng/muestra), según detallan Ikonomou et al. (2012) en su trabajo que resume los resultados de un estudio interlaboratorio de comparación de resultados de determinación de ftalatos dialquílicos en muestras ambientales y biológicas [268]. El DEP, en concreto, presenta niveles tan altos que modifican los límites de detección a valores superiores a los encontrados en las muestras. Esta variación del DEP también ha sido observada en la presente Tesis y es probablemente debida a su utilización en productos cosméticos como perfumes, pinturas, recubrimientos e insecticidas, entre otros [68].

Uno de los puntos clave en la contribución al blanco del laboratorio es la limpieza del material de vidrio que se usa durante la extracción. Es sabido, por ejemplo, que el uso de detergentes para lavar comporta problemas de contaminación al analizar BPA y APs, tal y como señalan Salgueiro-González et al. (2012) en un estudio en el que evalúan la efectividad de la mufla, los disolventes y los jabones alcalinos para eliminar las trazas de BPA y APs (figura 28). En este mismo estudio se refuerza la idea de que el análisis de estos plastificantes requiere de la mayor ausencia posible de plásticos durante el proceso de extracción y análisis, desde el uso de jeringas y filtros hasta el de disolventes y piezas plásticas en los equipos de purificación de agua [270].

Los OPFRs también aparecen habitualmente en los blancos del laboratorio, y sus niveles no suelen ser reproducibles ni entre aquellos laboratorios que emplean los mismos métodos de extracción y análisis. Tal y como señala Brandsma et al. (2013) en sus recomendaciones fruto del primer análisis de intercomparación mundial de análisis de OPFRs, estas diferencias están relacionadas más bien con la experiencia del laboratorio en minimizar esta contribución, así como su actividad y equipamientos [271].

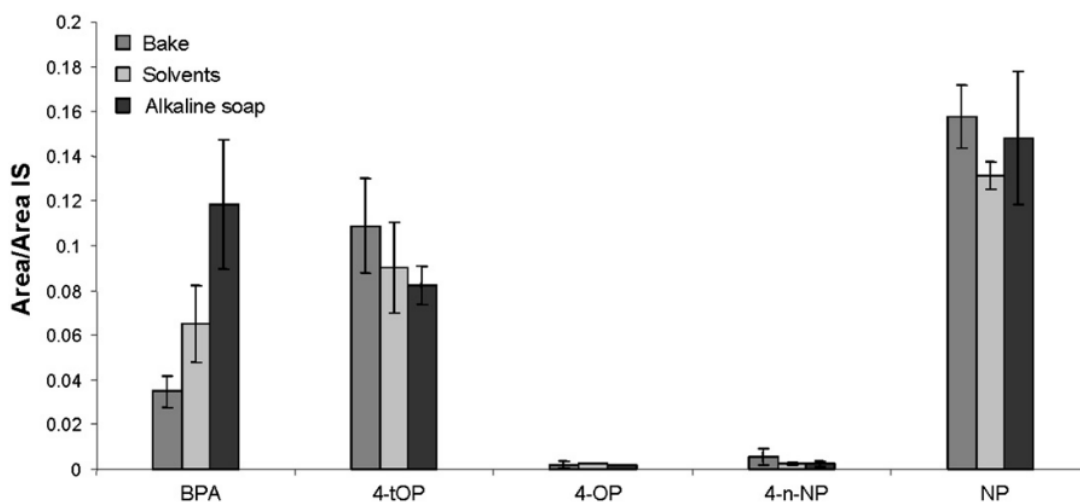


Figura 28. Influencia de la limpieza del material de vidrio en la contaminación de blancos en el laboratorio. Extraído de Salgueiro-González et al. (2012) [270].

El TBOEP es en este trabajo el retardante de llama encontrado en mayor cantidad en el polvo, y entre otras recomendaciones se encuentra la de cubrir todo el material y las muestras con papel de aluminio para evitar deposiciones del ambiente, pues su uso como abrillantador del suelo o en recubrimientos de las celdas de ASE hace que se encuentre presente en los blancos. Del mismo modo, se señala cómo los niveles altos de OPFRs en los blancos no suponen un problema tan grande cuando la propia matriz tiene cargas de esos contaminantes mucho mayores, como es el caso del polvo. No obstante, también indica que ciertos laboratorios no tuvieron problemas de OPFRs en los blancos, lo cual significa que es posible llevar un control sobre esta variable [271].

En cuanto a los PAHs, y tal y como se observa en esta Tesis, existe cierta tendencia de los más ligeros (LMW) a aparecer en mayor cantidad en los blancos de procedimiento, lo cual está en concordancia con su menor volatilidad, tal y como se indica en un ejercicio de intercomparación llevado a cabo por el Instituto de Medioambiente y Sostenibilidad del Centro para la

Investigación Conjunta de la Comisión Europea (EC-JRC)²⁶. En algunos de los 17 laboratorios participantes se reportan sobreestimaciones de los valores de los PAHs más ligeros debido a los niveles encontrados en los blancos.

4.1.3.4. Efecto matriz

Los resultados obtenidos para el método indican que de los 59 compuestos incluidos, uno está influenciado fuertemente por la matriz, 14 de un modo moderado y los otros 44 poseen un efecto matriz despreciable. Hay poca información disponible en la bibliografía que reúna las características de este estudio (matriz de polvo de interior, extracción sólido-líquido con UAE de contaminantes orgánicos, evaluación de efecto matriz) y por tanto la comparación con otros estudios es limitada. De nuevo, y en relación con la necesidad de estudios que aborden ese *dinamismo* del polvo (desorción y degradación de contaminantes adsorbidos, alteración de las medidas analíticas por efecto de la matriz), la bibliografía consultada no se centra en su caracterización y relega en la adición de patrones internos la superación de los problemas de pérdidas durante la extracción o por efecto matriz [274].

Algunos de los ftalatos, retardantes de llama y productos de combustión (nicotina, PAHs) estudiados presentan efecto matriz. El DEHP posee un 29% de efecto matriz (que indica incremento de la señal por efecto de la matriz), al contrario que en el estudio llevado a cabo por Fernández-González et al. (2017), en el que encuentran supresión de la señal cerca del -40% (si bien la matriz es sedimento, no polvo) [267]. TCEP y TBOEP mostraron cierto aumento de la señal en el estudio realizado a cabo por Van den Eede et al. (2012) [237], mientras que en el presente trabajo los coeficientes de efecto matriz de estos

²⁶ *First EC-JRC PAHs Inter-laboratory comparison on PM10 quartz filters*. Pérez Ballesta, P; Grandesso, E; Kowalewski, K. Disponible en su repositorio web: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC67695>

compuestos son despreciables por su cercanía a cero. Por último, la nicotina mostró tener mayores efectos de supresión de la señal (cerca de -80% frente al -27% obtenido en este estudio), si bien la matriz era biológica (cordón umbilical y placenta) y las interferencias intrínsecas son mucho más abundantes [275]. El DEP es el único compuesto incluido en el método con un factor de incremento de señal por efecto matriz del 58%. Los diferentes usos del DEP en elementos que son de uso cotidiano, como perfumes [68], son presumiblemente los causantes de que el ambiente del laboratorio contribuya a dicho efecto matriz. Una solución para cuantificar correctamente este contaminante sería realizar una curva de calibrado de adiciones estándar [267], pero dado que entraba en conflicto con la rapidez y simplicidad deseada para el método (y teniendo en cuenta que no era más que uno frente a los otros 58 compuestos) se decidió asumir este factor y tenerlo en cuenta en la discusión de los resultados más adelante.

4.1.3.5. Vicisitudes

Uno de los principales contratiempos que surgieron durante el desarrollo de método fue la aparición de pequeños copos, partículas aplanadas, que decantaban rápidamente en el vial de cromatografía. Estas partículas fueron eliminadas usando filtros de jeringa de nylon de 0.2 μm \times 15 mm (Phenomenex), procedimiento que se comprobó no aportaba ningún contaminante al extracto final, ni afectaba a la eficacia del método.

Paralelamente, durante la fase de preconcentración y reconstitución en el vial de GC de varias muestras (algunas mantenidas en refrigeración) se dio la aparición de dos fases en el extracto. En un primer momento se valoraron varios orígenes y se comprobaron tal y como se detalla en la tabla 16.

Tabla 16. Pruebas realizadas para determinar la causa de la doble fase en el extracto.

Posible causa	Comprobación	Resultado
Presencia de agua	Prestar atención a los posibles puntos de contaminación con agua (baño de ultrasonidos o baño termostado del Turbovap; disminución de la temperatura del baño)	No doble fase
Bajada de la solubilidad por disminución de la temperatura	Calentamiento hasta temperatura ambiente y agitación del extracto	No doble fase
Pérdida de fase estacionaria del cartucho de Florisil	Blancos de procedimiento por etapas y del proceso completo	No doble fase

Tras las distintas comprobaciones, se concluyó que el problema tenía que venir de la inmiscibilidad de alguno de los disolventes orgánicos o de su interacción con la muestra. Esto es, que los restos de Hex:Acet tras la preconcentración no se mezclaban de un modo homogéneo con el isooctano que se añadía como *keeper* en unas primeras pruebas, o bien que algún componente hidrofílico proveniente del sistema Turbovap o de la propia muestra se solubilizaba en el isooctano al aumentar la fracción del mismo.

Estas hipótesis fueron desechadas tras probar mezclas de 4 mL de Hex:Acet con 500 μ L de isooctano (sin matriz de muestra) que, tal y como indican las tablas de miscibilidad, son homogéneas. Dicha mezcla de disolventes orgánicos se evaporó en el Turbovap hasta 0.5 mL como durante el proceso de extracción y las dos fases siguieron sin aparecer, lo cual indicó más claramente en la dirección de que era la muestra o la adición de isooctano a la misma al final de la evaporación la causante de las dos fases. Tras concluir que el uso de isooctano como *keeper* no era un factor decisivo en el método (ver

siguiente sección), este se dejó de usar y las dos fases dejaron de aparecer en la siguientes muestras.

Sin embargo, estas pruebas no fueron el fin de este contratiempo y estas han reaparecido de un modo esporádico a lo largo de diferentes extracciones y sin mayor explicación. En ocasiones en forma de copos que decantaban y no generaban ninguna fase adicional, y en otros momentos en forma de doble fase. Otro factor posible influyendo en este aspecto podría ser la entrada de la muestra en la columna de Florisil y el tiempo que en ella pasa equilibrándose con la fase sólida antes de pasar a su elución. Un mayor tiempo en la columna podría ayudar a fijar de un modo más eficiente algunos componentes indeseados que después generan la doble fase en el extracto final.

Otra opción ya documentada en la bibliografía es la existencia de impurezas en la acetona adquirida para la extracción que, pese a su grado de pureza de análisis cromatográfico (GC), se preconcentran junto al disolvente principal durante el proceso de evaporación. Es bien sabido que durante los diferentes procesos de síntesis de la acetona a nivel industrial se generan diferentes subproductos que han de ser depurados. Una vez en el laboratorio, la apertura del frasco y el almacenamiento y uso que de él se hace pueden generar diferentes artefactos químicos [276]. Entre los posibles usos se encuentra su mezcla con hexano para realizar la extracción, que ha sido también estudiada durante una extracción Soxhlet, observándose productos como la alcohol diacetona (DAA) o mesitileno [277]. Wahl et al. (2010) realizaron un análisis de 21 marcas comerciales de acetona (pureza >99%) mediante GCxGC-MS para determinar las impurezas de fábrica presentes y encontraron una gran variedad de compuestos que pueden afectar al análisis a nivel de trazas, desde alcanos, olefinas y ácidos orgánicos sencillos hasta compuestos bencílicos sustituidos [276]. Alguno de estos compuestos apolares podría ser el causante de la inmiscibilidad de los disolventes, pese a que en ninguno de estos trabajos se

menta nada al respecto de la aparición de dobles fases, ni en qué cantidades absolutas aparecen dichas impurezas. Sí se nombran, por ejemplo, las cuatro impurezas más frecuentes, de las cuales la que aparece en mayores concentraciones es la DAA.

4.1.4. Análisis

4.1.4.1. Método MRM en GC-MS/MS

La bibliografía consultada apunta a una gran variedad de estudios a lo largo de los últimos años que utilizan GC-MS como la técnica de análisis para el PAI. El modo *single ion monitoring* (SIM) se utiliza para el seguimiento rutinario de los diferentes compuestos de estudio que, en general, pertenecen a una misma familia química. La selección del ión o iones más adecuados junto con el tiempo de retención hacen inequívoca la detección del analito de estudio en la mayoría de los casos. No obstante, el método multirresiduo desarrollado en esta Tesis incluye un número elevado de compuestos con diferentes características fisicoquímicas que hacen que se produzcan coeluciones y que la resolución de los picos sea a veces complicada, sobre todo si los iones seleccionados son de una relación m/z baja que hace que se confundan con interferencias de la propia matriz.

Por ello, la elección del modo *multiple reaction monitoring* (MRM) para el análisis de los extractos en GC-MS/MS permitió evitar el ruido inherente a una matriz tan compleja como el polvo y alcanzar una selectividad y sensibilidad mayores. La selección de las transiciones de cada compuesto se llevó a cabo comprobando cuál era el ión precursor más idóneo para realizar la fragmentación mediante la energía proporcionada por el equipo de ionización electrónica (EI, 70 eV) y a la temperatura de la fuente de iones (300°C), pero también comparando con la bibliografía de trabajos similares en ftalatos [266,

267], OPFRs [155, 278] y nicotina [106], entre otros. A título de curiosidad para ilustrar el proceso se incluye una captura de una de las hojas de trabajo (figura 29).

Las transiciones seleccionadas en un inicio para la nicotina empleaban las relaciones $m/z = 161, 78$ y 51 , si bien la mala detección llevó a cambiarlas por $m/z = 84$ y 68 , los iones mayoritarios observados durante el desarrollo de método. Estas bajas masas dificultan la detección al confundirse con frecuencia con ruido de fondo dentro de la misma ventana de análisis. Aquellas muestras en las cuales la nicotina se corresponde con los puntos más concentrados de la recta de calibrado poseen picos simétricos y bien definidos que confirman que el tiempo de retención y la transición seleccionada para cuantificar son las correctas; para concentraciones menores hubo de afinarse el análisis cambiando el parámetro “dwell time”. Este parámetro hace referencia al tiempo de monitoreo que el cuadrupolo del espectrómetro de masas dedica al ión de estudio. Así, para una ventana de tiempo con un número pequeño de compuestos, el “dwell time” o *tiempo de residencia* puede ajustarse a 100 ms, una ventana con 6-8 compuestos funcionará con un tiempo de 50 ms y para un mayor número de compuestos 20 ms. Un incremento del “dwell” mejoró ligeramente la definición del pico de la nicotina y también la del resto de picos en esa misma ventana de análisis, lo cual permitió conseguir un IDL de 0,37 pg.

En cuanto al NP, hay que destacar que su optimización se llevó a cabo usando el isómero lineal en lugar del ramificado, que es el que se utiliza en las formulaciones industriales. En vista de los primeros resultados que contenían bajos niveles de NP, el método fue modificado para incluir dicho isómero realizando las pruebas pertinentes.

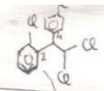
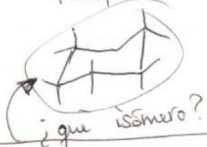
	M. W.	PEAKS (GC/ET)
		
DDTs:		
√? 2,4'-DDD	320'041	237 235 199 165
√? 4,4'-DDD	320'041	239 237 235 199 165
√ 2,4'-DDE	318'025	318 248 246 176
√ 4,4'-DDE	318'025	318 316 248 246 176
√? 2,4'-DDT	354'486	237 235 165
√? 4,4'-DDT	354'486	237 235 165
PAHs:		
√? 1,2-benzofluoranteno	228'2879	228 226 224 114 113 101
√ Acenafteeno	154'2678	154 153 152 151 150 76
√ Acenafileno	152'1919	153 152 151 76
√? Antraceno	178'2292	179 178 176 152 89
√? Benzo(a)pireno	252'3093	253 252 250 126
√? Benzo(b)fluoranteno	252'3093	253 252 250 126
√? Benzo(g,h,i)perileno	276'3307	277 276 274 138 137
√? Benzo(k)fluorant.	252'3093	253 252 250 126
√? Criseno	228'2879	229 228 226 114
√ Dibenz(a,h)antraceno	278'3466	279 278 276 139
√? Fluoranteno	202'2506	203 202 200 101
√ Fluoreno	166'2185	167 166 165 163 139 82
√? Indeno(1,2,3-cd)pireno	276'3307	277 276 274 272 138
√ Nafaleno	128'1765	129 128 127
√? Fenantreno	178'2292	179 178 176 152 76
√? Pireno	202'2506	203 202 200 101
√ Endosulfan (α + β)	406'925	339 241 195 339 241 195 159
HCB	284'782	286 284 282 142 107
√ HCBd	260'761	260 227 225 223 190 118
HCCH	290'830	219 217 183 181 109 109
 ¿que isómero?	304'346	199 179 152 137
√ Diazinon 2330		

Figura 29. Selección del ión precursor para el desarrollo del método MRM de análisis en GC-MS/MS. En la imagen, algunos pesticidas y la familia de los PAHs. Subrayado aparece la relación m/z mayoritaria y rodeado la segunda mayor abundancia.

Otro aspecto reseñable del método espectrométrico fue la coelución de 2,4'-DDT y 4,4'-DDD, que junto a su similitud química imposibilitó su separación, ya que las transiciones seleccionadas son las mismas (235→165 y 237→165). Por ello, se hizo una cuantificación conjunta que ha sido utilizada durante la presente Tesis.

4.2. Niveles de contaminantes en el polvo y su distribución

La distribución de los contaminantes en las muestras analizadas en esta Tesis sigue una tendencia más o menos homogénea en las distintas muestras analizadas en lo referente a las frecuencias de detección (%), concentraciones y las proporciones entre las diferentes familias de contaminantes. Se observa una clara predominancia de los ftalatos, con el DEHP predominante (99%), seguida por el BPA (98%), los PAHs (a mayor peso molecular, mayor detección), OPFRs (con el TEHP y el TPhP como los más detectados con un 94 y 89% de frecuencia), pesticidas (4,4'-DDT y clorpirifos, con un 77 y un 58%), nicotina (26%), APs 24 y 11% para OP y NP, respectivamente) y PCBs. Una discusión más detallada de los niveles de contaminantes ha de hacerse poniendo en contexto el origen de cada muestra, por lo que a continuación se desglosan los resultados de las diferentes familias en función de los materiales desde los que se emiten los compuestos y en función del área de muestreo.

El uso de materiales plásticos, pinturas, resinas y telas tratadas químicamente (entre otros muchos elementos) es la principal razón de la existencia en ambientes de interior de ftalatos, APs, BPA, OPFRs y PCBs [13]. Además, la detección de PCBs y pesticidas puede estar vinculada a razones históricas de su uso en el edificio. Por ello, su uso en materiales de construcción o domésticos está vinculado directamente con su presencia en el PAI, y se pueden observar patrones de acumulación específicos según la zona de muestreo. Esto puede observarse en la figura 30, perteneciente al PAI recogido

en el “Institut d’Estudis Catalans” (IEC) en el barrio del Raval, Barcelona. La muestra de polvo fue recogida en un par de salas utilizadas frecuentemente para conferencias y ciertos compuestos de uso actual como el DEHP, BPA, TBOEP y TDCEP aparecieron a concentraciones de hasta 223.000 ng g⁻¹ (DEHP). El 4,4’-DDT fue encontrado a una concentración de 1.600 ng g⁻¹, lo que revela su aplicación histórica y pone de manifiesto su persistencia.

Se realizó un análisis estadístico de todo el conjunto de muestras (Barcelona (n=58) y Ecuador, n=55; total de n=113). La alta frecuencia de detección y cantidad de ftalatos y BPA en todas las muestras pone de relieve el amplio uso de los materiales plásticos hoy día.

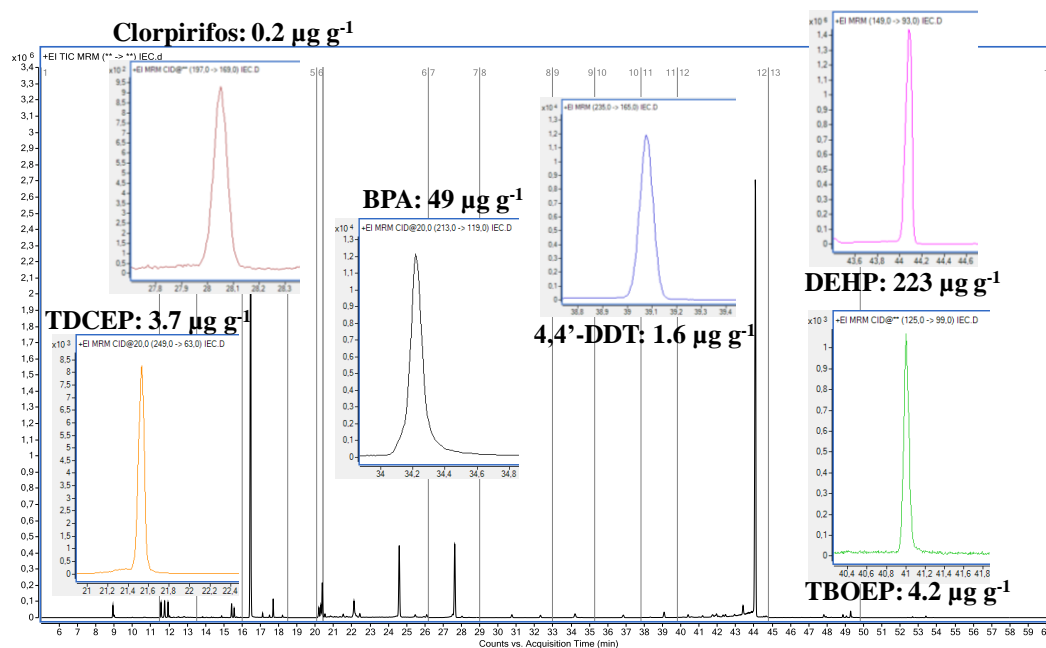


Figura 30. Selección de algunos de los contaminantes orgánicos encontrados a las concentraciones más altas en la muestra IEC perteneciente al artículo 2.

El DEHP, compuesto que alcanza de entre todas las muestras y lugares estudiados las concentraciones y frecuencias más altas, llega a detectarse a 3.331.015 ng g⁻¹, o lo que es lo mismo, 3,33 mg g⁻¹; un 0,33% de la muestra L1, proveniente de una biblioteca en Barcelona. Este nivel es muy similar al encontrado en el PAI de casas canadienses (3,8 mg g⁻¹) [235] y estadounidenses

(4,0 mg g⁻¹) [15] y está por encima por en el mismo orden de magnitud que el nivel de DEHP reportado en guarderías en Alemania (cerca de 1 mg g⁻¹) [138]. También se han encontrado niveles mucho mayores de DEHP en PAI de dormitorios de Suecia [63] en el que se encontraron 40,5 mg g⁻¹ de DEHP (un 4,5% de la muestra era DEHP) debidos, tal y como el mismo trabajo recalca, a la transferencia directa desde el PVC del suelo al polvo y al diferente tipo de muestreo que usa filtros acoplados a la aspiradora para obtener una fracción menor de partícula y por tanto mayores concentraciones de DEHP asociadas. Obviamente, estas concentraciones son valores máximos y no han de ser usados a la ligera como única información de las muestras, pues si se atiende a la media o a la mediana de las concentraciones de DEHP en las 113 muestras, los valores son significativamente menores, de 299.903 y 155.520 ng g⁻¹, respectivamente. En resumen, estas concentraciones están por encima de lo que se considera habitualmente contaminación a nivel de trazas²⁷ (menos de 100.000 ng g⁻¹) y son un claro indicador de las masivas cantidades de plastificantes que existen en ambientes de interior y a las que estamos expuestos.

El resto de ftalatos aparecen a concentraciones al menos dos órdenes de magnitud inferiores al DEHP, siendo el DMP el límite inferior con unas concentraciones media y mediana de 62 y 103 ng g⁻¹ y el DBP el límite superior, con una media y una mediana de 3.914 y 7.549 ng g⁻¹, respectivamente. Estos valores están de acuerdo con las proporciones encontradas estudiando estos mismos ftalatos por diversos autores en PAI, con valores más altos para DEHP, DBP y DiBP, mientras que BBzP, DEP y DMP se mantienen a concentraciones ligeramente menores [15, 235], debidas en gran parte a su mayor volatilidad y su mayor existencia en la fase gas (<MQL para DMP y DEP, frente a los 20.100 y 155.000 ng g⁻¹ de BBzP y DEHP, respectivamente [15]). Así, las concentraciones

²⁷ H. J. M. Bowen, *Trace Elements in Biochemistry*. Academic Press, 1966. (2nd edition, 1976).

de ftalatos en las muestras de polvo analizadas (n=113) siguen el patrón DEHP >> DBP > DiBP > DEP > BBzP > DMP, independientemente de si se toma la media o la mediana para ordenarlas.

Por su parte, la concentración mediana del BPA para el conjunto total de muestras incluidas en esta Tesis (2.536 ng g⁻¹, n=113) está ligeramente por encima de las reportadas en un estudio que analiza el PAI en doce países diferentes y las mayores medianas resultan ser las provenientes de Grecia (1.500 ng g⁻¹, n=28), EEUU (1.500 ng g⁻¹, n=22) y Japón (1.700 ng g⁻¹, n=14) [81]. No obstante, las muestras recogidas tanto en esta Tesis (España, Ecuador) como en el susodicho trabajo provienen de diversos ambientes tales como casas, coches, edificios públicos, oficinas, etc., por lo que la mediana no tiene en cuenta las diferentes contribuciones en función del lugar muestreado. Si comparamos las medianas obtenidas en las medidas en PAI en España (n=58, 13.351 ng g⁻¹) y en Ecuador (n=55, 873 ng g⁻¹), se observa cómo los valores son dispares y se alejan y acercan, respectivamente, de los valores detectados por Wang, Abualnaja et al. [81].

Los APs han sido detectados en frecuencias y concentraciones bajas respecto a lo publicado por diferentes autores en la bibliografía, con un 24% y un 11% para el OP y el NP, respectivamente (n=113). Las frecuencias de detección del OP en Barcelona (41%) y Ecuador (6%) sugieren usos diferentes del mismo, mientras que los niveles de NP son similares en ambos lugares. Otras concentraciones reportadas en bibliografía exceden con creces estos valores, llegando a 2.580 ng g⁻¹ para el NP en PAI de Cabo Cod (EEUU) con un 100% de detección, si bien el OP aparece por debajo del límite marcado para cuantificar o detectar ("method reporting limit") [72]. Se encontraron 4.300 y 3.100 ng g⁻¹ de NP en PAI recogido sobre superficies y suelo de casas, respectivamente, en un estudio realizado en Japón [143]. Dado que estos alquilfenoles son considerados productos de elevada producción y que el

método desarrollado es efectivo, no existe una razón obvia que explique su ausencia en el PAI analizado. Si bien es cierto que la inclusión tardía del isómero ramificado en el método podría haber supuesto su no detección en las primeras muestras (casas, coches), su posterior optimización e inclusión en el método MRM debería haber permitido su detección en el resto de muestras recogidas (institutos, museos, bibliotecas, casas en Ecuador, lavados nasales), cosa que no ocurre. Dada la falta de estudios actuales que analicen este contaminante en el PAI, no es posible realizar una comparación para contrastar estos resultados. Considerando su toxicidad para el medio acuático y el ser humano y que el NP está identificado como *sustancia peligrosa prioritaria*²⁸. Los alquilfenoles llevan siendo propuestos para ser eliminados del mercado desde hace décadas²⁹; ya en 1998 la reunión ministerial del *Convenio sobre protección del medio marítimo del Nordeste Atlántico* (Convenio OSPAR) acordó el cese de las emisiones de NP y en el 2003 la UE prohibió la comercialización del NP y sus etoxilatos en un contenido superior al 0,1%³⁰. Una posible argumentación para su no existencia en el PAI es que a día de hoy, veinte años después, esta regulación hubiera sido llevada a cabo muy eficientemente, si bien hay informes

²⁸ Decisión nº 2455/2001/CE.

²⁹ Disponible en: <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+REPORT+A5-2003-0044+0+DOC+XML+V0//ES>

³⁰ Directiva 2003/53/CE

que indican en la dirección contraria de la falta de registros y control de los niveles de estos compuestos³¹.

Los OPFRs detectados en las muestras incluidas en esta Tesis siguen el siguiente orden de abundancia (medianas, ng g⁻¹, n=113): TBOEP (615) > TPhP (312) > TEHP (233) > EHDPHP (195) > TDCPP (125) > TCEP (99) > o,m,p-TCP (53) > p,p,p-TCP (49) > o,o,o-TCP (32). Estos patrones son similares a los encontrados en varios estudios, como uno realizado en PAI en Suecia, si bien en dicho trabajo el TPhP (11.000 ng g⁻¹) se encuentra a mayor concentración que el TBOEP (3.700 ng g⁻¹) [9].

Atendiendo a los valores específicos obtenidos en Barcelona, estos pueden compararse en orden de magnitud a los detectados en un estudio previo en PAI en diferentes ambientes como casas, escuelas y teatros [152] en el que si bien el TBOEP no aparece a altas concentraciones como en el presente trabajo, el resto de los OPFRs aparecen en niveles ligeramente superiores a las encontradas aquí; por ejemplo, el TPhP aparece a 4.010 ng g⁻¹ (mediana) en teatros, mientras que en el PAI de las 113 muestras se detecta a 1.559 ng g⁻¹. Sin embargo, la mediana de las concentraciones para el TPhP en los institutos de Barcelona es mucho mayor (3.011 ng g⁻¹). La alta presencia de este compuesto se debe tanto a su uso como retardante de llama como al de plastificante en materiales poliméricos y productos como ordenadores, televisores, papel de pared, cortinas y placas de aislamiento [279]. El TBOEP es el retardante de llama que se encuentra a concentraciones más altas tanto en el estudio de monitoreo realizado en Barcelona (figura 31) como en el de Ecuador y es también el mayoritario en estudios previos, encontrándose a 270.000 y 82.000 ng

³¹ Disponible en: <https://archivo-es.greenpeace.org/espana/Global/espana/report/contaminacion/contaminacion-por-nonilfenol-e.pdf>

g^{-1} en PAI de escuelas y casas de Japón [280], y en Noruega en institutos y viviendas a 87.200 y 13.400 ng g^{-1} , respectivamente [281].

La principal razón para esto es que, como el DEHP, es un producto químico que se produce en grandes volúmenes y se utiliza de un modo muy amplio no sólo como retardante de llama, sino también como plastificante, abrillantador y lubricante [282]. Además, el TBOEP ya ha sido considerado como contaminante ubicuo en el medio acuático y, debido a su coeficiente de partición octanol-agua, se sabe que es bioacumulable [94]. Este carácter hidrofóbico explica así su elevado potencial de adsorción al polvo, en el cual se acumula en cantidades mucho mayores que en otras matrices como los sedimentos o el pescado [283].

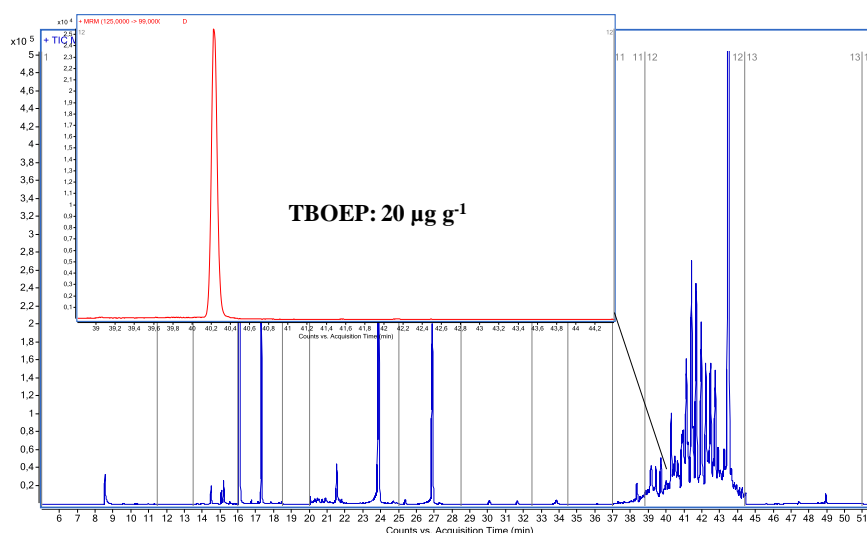


Figura 31. Nivel de TBOEP encontrado en el PAI de una de las casas barcelonesas analizadas.

La inexistencia de PCBs en el PAI analizado en Ecuador, una zona que pese a la intensa actividad petroquímica es considerada rural por la ausencia de aglomeraciones de edificios, vías de transporte y otras industrias, es consistente con estudios previos [284, 285]. En cambio, en Barcelona podría esperarse una mayor frecuencia en función de su peso molecular [13], pero los resultados arrojan datos opuestos, con mayor acumulación de los más ligeros: PCB 28

(28%), 52 (36%), 101 (37%), 118 (29%), 153 (9%), 138 (5%), 180 (3%), datos que no obstante están de acuerdo con informes previos sobre acumulación de PCBs en entornos urbanos como escuelas en Alemania [286] y polvo *doméstico* de Canadá, Reino Unido, Nueva Zelanda y EEUU [146]. Además, la prohibición de su comercialización en España en 1986³² también ha supuesto, *a priori*, una disminución de sus niveles. Algunos estudios muestran este declive de las concentraciones de PCBs entre los años 1980 y 1990 en el aire [287] y en estudios de biomonitorio en sangre [288] y suero [289] a raíz de la restricción de su uso a finales de los años setenta en EEUU [13].

En lo referente a los pesticidas, sólo se detectaron el clorpirifos, malatión, 4,4'-DDE y 4,4'-DDT. Dado que la presencia de estos compuestos está unívocamente vinculada al uso de pesticidas, las frecuencias detectadas son coherentes considerando que los DDTs son contaminantes persistentes y que el uso de malatión y clorpirifos está todavía parcialmente vigente como insecticida³³. La mayor frecuencia de detección del clorpirifos en ambos lugares respecto del malatión puede deberse a su uso tanto en el interior como el exterior, mientras que el segundo sólo se emplea contra insectos en el exterior [290]. La utilización del clorpirifos y del malatión con fines agrícolas en Ecuador hace que sus frecuencias de detección y concentraciones medianas sean

³²http://www.aecosan.msssi.gob.es/AECOSAN/docs/documentos/seguridad_alimentaria/gestion_riesgos/Ficha_FAQ_Dioxinas_y_PCBs.pdf

³³ Commission Implementing Regulation (EU) No 540/2011 of 25 May 2011 implementing Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council as regards the list of approved active substances (Text with EEA relevance)Text with EEA relevance.

mayores allí respecto de Barcelona (tabla 17), y por tanto la discusión de los resultados se hace diferenciando el origen de la muestra.

Como puede observarse, las frecuencias y concentraciones del clorpirifos y el malatión en las muestras recogidas en Ecuador son superiores a las encontradas en Barcelona, hecho ya discutido en función a su utilización activa con fines agrícolas y a los hábitos de almacenamiento de los frascos comerciales en el interior de las viviendas, así como a la transferencia desde ropa de trabajo y tierra del exterior. Los DDTs siguen tendencias similares en cuanto a la frecuencia de detección, lo cual podría explicarse en base a que su comercialización y aplicación está prohibida en ambos países, si bien el valor en Ecuador es mayor debido probablemente al carácter rural de la zona ecuatoriana, pese a que la fecha de su prohibición es similar a la española (1994³⁴ en España y 1992³⁵ en Ecuador).

Tabla 17. Frecuencias de detección (%) y concentraciones medianas (ng g⁻¹) para los distintos pesticidas considerados en la discusión para Barcelona y Ecuador.

Compuesto	PAI			
	Barcelona (n=58)		Ecuador (n=55)	
	% Frecuencia	Mediana (ng g ⁻¹)	% Frecuencia	Mediana (ng g ⁻¹)
Clorpirifos	26	54	93	176
Malatión	5	73	46	108
4,4'-DDE	28	4	36	23
4,4'-DDT	71	79	84	125

³⁴ https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-1994-3824

³⁵ <https://www.cancilleria.gob.ec/la-gestion-de-las-sustancias-toxicas/>

El análisis global de las 113 muestras incluidas en la Tesis pertenecientes a Barcelona y la Amazonía ecuatoriana permite hacer una observación interesante sobre cómo se acumulan los PAHs en el polvo en función de su volatilidad e hidrofobicidad (figura 32). Tal y como se informa en otros estudios [291], los PAHs de bajo peso molecular (LMW) se encuentran en mayor proporción en la fase gas y se adsorben menos al PAI. Además, aquellos que se acumulan tienen a perderse más fácilmente durante el proceso de extracción debido al proceso de evaporación. Los PAHs de alto peso molecular (HMW), con una constante de reparto mayor, se acumulan más fácilmente en el polvo y se desorben con menos facilidad, resultando en mayores frecuencias de detección. La mayor abundancia del fenantreno frente al antraceno se explica en términos de su mayor estabilidad termodinámica [292].

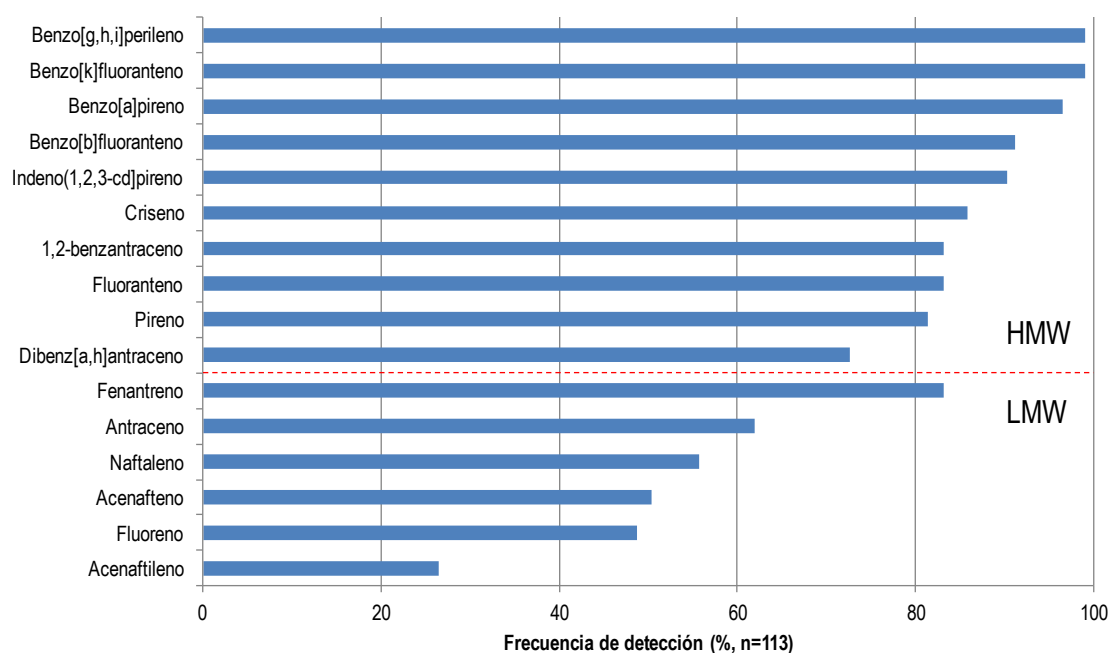


Figura 32. Frecuencias de detección (%) de los 16 PAHs incluidos en el estudio. La línea roja discontinua marca los grupos de bajo (LMW) y alto (HMW) peso molecular.

Al igual que el análisis de ratios de PAHs individuales ha sido útil para determinar los potenciales orígenes en el trabajo en Ecuador, se recogen los resultados para las muestras procedentes de Barcelona en la figura 33, donde se

refiere el origen petrogénico o pirogénico de los diferentes PAHs. Un ratio indicador de origen petrogénico hace referencia a una potencial fuente de emisión vinculada al petróleo crudo o alguno de sus productos derivados como el gas natural en los que predominan los LMW. Un ratio que refiera orígenes pirogénicos indica un potencial origen de los PAHs en procesos de combustión de combustibles fósiles o biomasa [28].

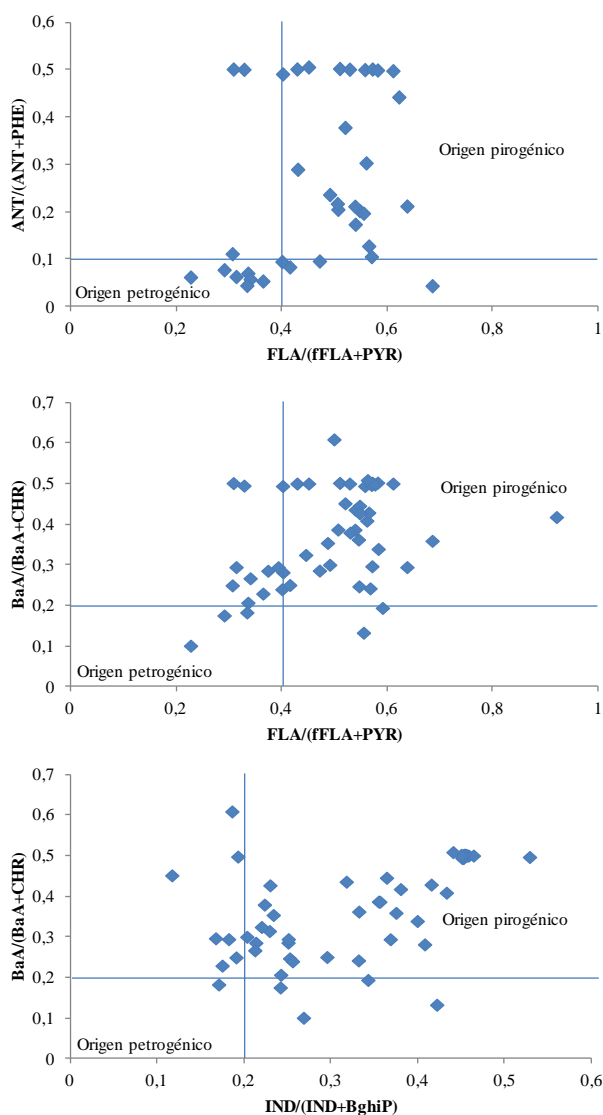


Figura 33. Muestras procedentes de Barcelona. Análisis de ratios: $FLA/(FLA+PYR)$ vs. $ANT/(ANT+PHE)$, $FLA/(FLA+PYR)$ Vs. $BaA/(BaA+CHR)$ e $IND/(IND+BghiP)$ vs. $BaA/(BaA+CHR)$. El número de muestras incluidas en cada ratio son 37 ($ANT/(ANT+PHE)$), 56 ($FLA/(FLA+PYR)$), 52 ($BaA/(BaA+CHR)$) y 57 ($IND/(IND+BghiP)$).

La figura 33 indica que la gran mayoría de las muestras recogidas en el área metropolitana de Barcelona presentan un perfil de PAHs debido a procesos de combustión. Se han marcado únicamente los cuadrantes inferior izquierda y superior derecho por ser aquellos en los que los dos ratios representados coinciden en el criterio de clasificación y la atribución petrogénico-pirogénico es más fiable. Estos resultados son coherentes con las características de la ciudad catalana, que posee un tráfico rodado elevado y no tiene ninguna fuente importante de hidrocarburos derivados del petróleo.

La comparación de los ratios de uno y otro lugar refleja la diferencia entre una zona con producción petroquímica y una zona urbana con alta densidad de tráfico. Sin embargo, es importante hacer una apreciación sobre el uso de los ratios de PAHs. En los últimos años, se ha desarrollado una amplia literatura sobre el uso de esta herramienta en aire, agua, sedimentos, suelos, lodos contaminados e incluso polvo, pero no se ha estudiado en profundidad cómo de estables son estos ratios debido a que algunos de ellos sufren desorción en matrices de suelo [28]. De este modo, son varios los autores que llaman al uso cauto de esta herramienta [28, 211]. Por otra parte, para conseguir una mejor descripción de las potenciales fuentes de los PAHs es necesario caracterizar los perfiles de estos compuestos en las potenciales fuentes de emisión del área de estudio o, en su lugar realizar una estimación de los mismos [28]. Otro posible parámetro que puede incluirse en las medidas de PAHs para mejorar la identificación de su fuente emisora es el coeficiente de partición, el cual en correlación con la presión de vapor del líquido subenfriado podría indicar la cercanía de la fuente emisora respecto del punto de muestreo [291].

La figura 33 ayuda también a completar el análisis comenzado con la evaluación de los niveles de PAHs en Ecuador. Comparando ambas gráficas puede observarse cómo un mayor número de muestras se originan

potencialmente desde fuentes petrogénicas en el PAI recogido en los campos Libertador y Sacha del noreste ecuatoriano, afectado de un modo severo por la industria de extracción de petróleo crudo y gas natural. La figura 34 complementa esta visión representando las medianas (ng g^{-1}) de cada PAH en uno y otro lugar.

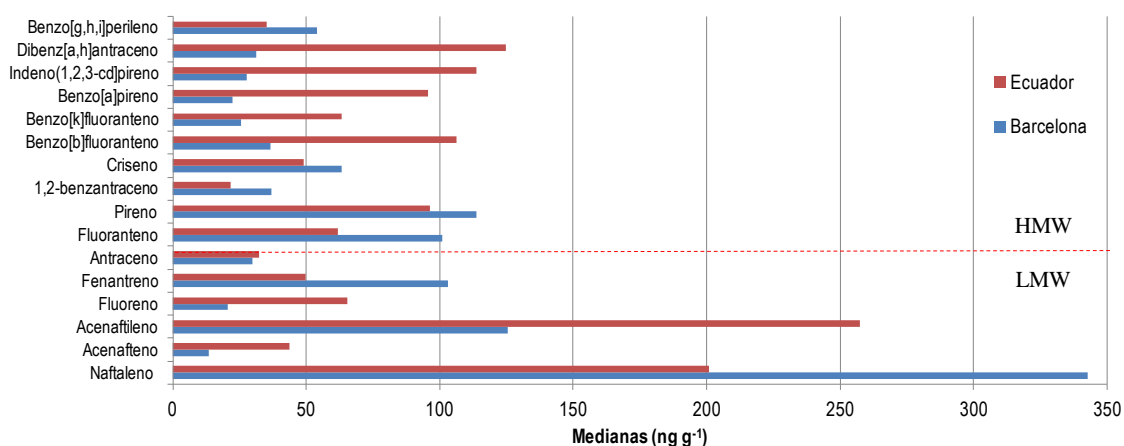


Figura 34. Medianas (ng g^{-1}) de PAHs individuales en las muestras de PAI procedente de Barcelona y de la Amazonía ecuatoriana.

Pueden observarse niveles más altos para aquellos PAHs de mayor masa molecular, si bien la tendencia no es tan clara para los PAHs de cuatro y menos de cuatro anillos bencénicos. Esto se debe probablemente al carácter más volátil de estos PAHs y a las diferentes coyunturas durante la toma de la muestra (época del año, temperatura, humedad, ventilación, etc.) que afectan a su dispersión y degradación.

Por último, la nicotina ha sido detectada en mayor porcentaje en Barcelona (41%) que en Ecuador (11%), si bien esto no significa necesariamente que el consumo allá sea menor, sino más bien, tal y como se ha señalado para los PAHs, que las condiciones del PAI son diferentes, sobre todo en cuestiones de ventilación de la vivienda. Así, la concentración mediana de nicotina en Barcelona es 555 ng g^{-1} mientras que en el PAI recogido en Ecuador es de $4,3 \text{ ng g}^{-1}$.

g⁻¹. Los valores bajos de Ecuador se explican por el tipo de vivienda sin cierres herméticos en las ventanas o incluso sin ellas, lo cual facilita la dispersión de la nicotina y no su adsorción y asentamiento con el PAI debido a su mayor volatilidad. El principal punto que ha de resaltarse en lo concerniente a la nicotina es quizás el que menos atención ha recibido en su capítulo correspondiente, y es la asociación entre nicotina y espacio de *fumadores*. Los valores negativos de la componente principal PC1 (artículo 2) agrupan las categorías de PAI procedente de casas y coches, en los cuales el consumo de tabaco no está controlado. Así, tal y como se cita previamente, la muestra C12 (4.958 ng g⁻¹) pertenece al coche de una persona con un marcado hábito de fumar, y la muestra H11 (22.560 ng g⁻¹) fue recogida en el PAI de una vivienda en la que el consumo de tabaco por parte de grupos grandes de personas era habitual (figura 35) Estos resultados no hacen más que corroborar la utilidad que el PAI tiene como marcador tanto de la contaminación como de la exposición humana a los contaminantes orgánicos.

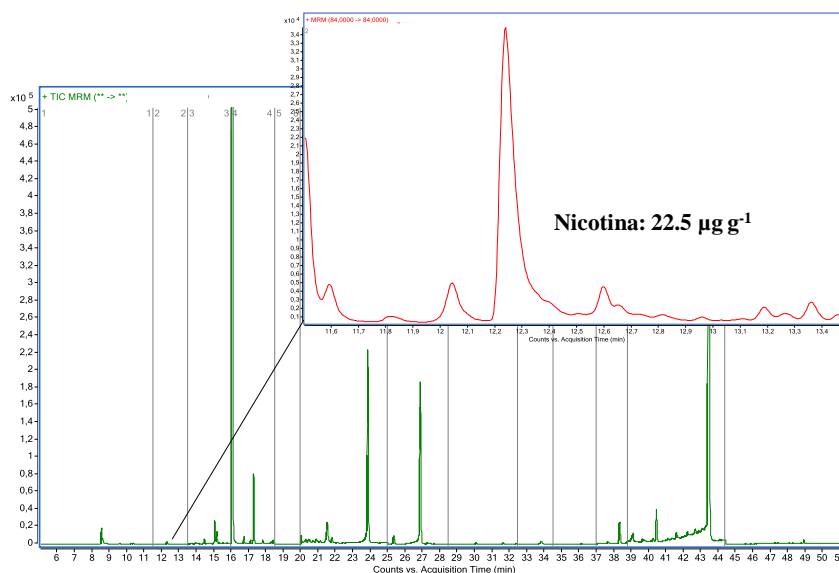


Figura 35. Nivel de nicotina encontrado en el PAI de una casa con un pronunciado hábito fumador.

4.2.1. Influencia de los materiales en la presencia de SVOCs en el PAI

Una forma interesante de asociar la presencia de SVOCs a la existencia del material emisor en el espacio de muestreo es caracterizar la presencia del mismo. El DEHP ilustra esta asociación. En un estudio que analiza ftalatos en PAI en dormitorios infantiles de Suecia se correlaciona el uso de estos materiales con los niveles de dichos contaminantes [63]; los suelos incluidos en el estudio son, en su mayoría, de PVC, y en menores proporciones de madera, linóleo y moqueta; las paredes en las habitaciones tienen mayoritariamente papel sin tratamiento, papel pintado con y sin fibra de vidrio, vinilo, madera y tejido; el año de construcción también se recoge desde antes de 1940 hasta la actualidad, así como el tipo de ventilación y si existe o no extractor de humos en la cocina. En este trabajo se encuentra una asociación estadísticamente significativa entre la presencia de suelos de PVC y una mayor concentración de BBzP y DEHP en el polvo analizado, de modo que los niveles son mayores cuanto mayor sea el número de estancias en la casa que poseen este tipo de suelo. Esta asociación en la emisión de estos dos ftalatos ha sido ya estudiada por otros autores [15] y sugiere que ambos provienen de las mismas fuentes emisoras. Una asociación similar a la hecha con el tipo de suelo se observa con las habitaciones que tienen vinilo en las paredes, que presentan niveles mayores de estos ftalatos; además, los mayores niveles de DEHP se encuentran en las habitaciones que combinan suelo de PVC y pared recubierta con vinilo. Esta emisión de DEHP y su adsorción al polvo se ha estudiado a través de experimentos controlados en una célula y en una cámara de prueba de emisión con recirculación de aire durante 500 días [293]. De entre todas las pruebas realizadas, el polvo acumulado sobre PVC resultó ser el que más carga de DEHP recogía, en tanta mayor proporción cuanto más en contacto con el material esté (el contaminante pasa directamente por adsorción del PVC al polvo en lugar de emitirse a la fase gas y después depositarse). Estos resultados también han sido reportados por otros autores [294, 295].

Obviamente (y se comprueba en aquellas habitaciones sin PVC ni vinilo) los niveles de ftalatos de fondo no se deben únicamente al BBzP y DEHP, y hay una amplia variedad de materiales plastificados que contribuyen también a esta contaminación; es muy complicado conseguir reproducir unas condiciones totalmente controladas en las que la emisión del ftalato (controlada por su presión de saturación en la fase gas [296]) no se vea también incrementada por su adsorción directa o indirecta a otros materiales, y por tanto determinar las verdaderas tasas de emisión y adsorción [293]. Además, los materiales tratados con plastificantes suelen contener proporciones variables de varios ftalatos, por lo que las tasas de emisión, sus proporciones en la mezcla y las características de la fase gas y particulada hacen la estimación más compleja aún [63].

A la hora de evaluar la emisión y adsorción de SVOCs en el PAI hay otros factores que entran en juego, tales como la temperatura de la habitación (con influencia de la estación del año) y la ya citada ventilación. Del mismo modo que se han observado asociaciones entre el uso de calefactores pequeños en las habitaciones con una mayor emisión de ftalatos desde los materiales contenedores, la ventilación de las estancias asociada a la época del año y a otros hábitos de los habitantes hace que el invierno sea una época en la que la contaminación en el PAI aumenta; esto es aplicable a otros SVOCs como los OPFRs, PCBs, HBCDs y PBDEs [15, 294, 297]. Por ejemplo, para los PCBs, un estudio ha mostrado cómo los niveles de los mismos en el interior de las casas provienen principalmente de las emisiones que se dan en el interior y no por infiltración desde el exterior. Dicho estudio sugiere que los niveles de PCBs encontrados en el exterior provienen del aire de ventilación de interiores [285]. Del mismo modo, los pesticidas también sufren redistribución una vez son aplicados, generando una distribución que hace que la exposición a ellos sea casi ubicua [298]. El tamaño de la casa también ha demostrado ser, junto con su fecha de construcción, un factor influyente en las concentraciones de SVOCs,

hechos que se pueden vincular directamente con la condición socioeconómica de la familia como indicador de una mayor o menor exposición [15].

De la comparación de los resultados obtenidos en esta Tesis se puede concluir que:

- a) los niveles de ftalatos, BPA, OPFRs y PCBs dentro del PAI en Barcelona varían de un modo significativo dependiendo del lugar de muestreo, siendo los lugares públicos los más contaminados frente a los de uso privado como coches y casas. Según lo discutido con anterioridad, es probable que estos mayores niveles se deban a la mayor cantidad de fuentes emisoras de contaminantes, a la mayor área total de cada espacio y su mayor afluencia de gente. Por ejemplo, una biblioteca posee una superficie de suelo mayor que una vivienda (promedio), sin entrar en la cantidad de elementos como estanterías, pinturas, plásticos de forros de libros y material informático que en estos lugares existe (figura 36). Esta tendencia se puede observar claramente para las citadas familias, y se recoge en la tabla 18.

Tabla 18. Concentraciones medianas (ng g^{-1}) para las familias de los ftalatos, BPA, OPFRs y PCBs en los diferentes edificios muestreados en Barcelona.

	PAI (concentración mediana, ng g^{-1})				
	Casas	Coches	Institutos	Museos	Bibliotecas
Σ ftalatos	3,242,133	1,062,133	8,255,128	947,015	15,225,097
BPA	1,582	6,001	48,647	43,235	32,571
Σ OPFRs	86,271	646,405	2,154,209	374,080	10,494,232
Σ PCBs	90	48	428	3,418	1,196

Puede observarse que los valores de ftalatos y OPFRs en museos son más bajos que los de bibliotecas e institutos. Esto se debe a la distribución y cantidad de los materiales que contienen estos compuestos. La gran mayoría de los museos muestreados son edificios históricos y gran parte de los suelos y paredes son la estructura de piedra del mismo edificio. Los paneles, cortinas y materiales plásticos de las instalaciones eléctricas y demás complementos parece que no contribuyen tanto como los materiales utilizados en institutos y bibliotecas. Por otro lado, los PCBs se encuentran a concentraciones diez veces mayores en los lugares públicos, hecho que concuerda con un estudio previo realizado con PAI de casas, coches y oficinas de Lagos, Nigeria [299], donde las concentraciones encontradas en las oficinas son significativamente mayores que las de los coches y casas. Además, los museos y bibliotecas se encuentran en edificios históricos en los que el uso de PCBs y su carácter persistente hace que su acumulación sea algo esperable.



Figura 36. Biblioteca de Barcelona con recubrimiento plástico en el suelo. Fuente: Pla Estratègic Metropolità de Barcelona (<https://pemb.cat/>).

b) los niveles de ftalatos, BPA y OPFRs en la ciudad de Barcelona son entre 1.4 y 54.5 veces más altos que los encontrados en el muestreo llevado a cabo en las zonas rurales de la Amazonía ecuatoriana. De nuevo, la mayor cantidad de materiales que incorporan plastificantes como aditivos en el ambiente urbano de Barcelona hace que sus niveles sean más altos, resultados que están de acuerdo con estudios previos que señalan cómo las áreas urbanas acumulan más contaminantes que las rurales en el PAI [72]. En las casas de la zona ecuatoriana estudiada tanto los materiales (mucho más madera, menos pinturas y menos suelos y recubrimientos plásticos de paredes) como el clima (temperatura más o menos homogénea durante todo el año) y la ventilación (mayor) apuntan en la dirección de una menor existencia y acumulación de estos compuestos.

Los PCBs no se han detectado en Ecuador. Dado que estos compuestos se solían utilizar como lubricantes y fluidos térmicos en transformadores, bombas y generadores eléctricos, puede explicarse su ausencia a través de la inexistencia de dichos aparatos en las zonas muestreadas.

La tabla 19 recoge las concentraciones medianas (ng g^{-1}) de los compuestos, su frecuencia de detección y el factor de proporcionalidad entre un sitio y otro. Como se observa, las frecuencias de detección en Barcelona son aproximadamente el doble de las de Ecuador. Las concentraciones de DiBP, BBzP y todos los OPFRs salvo el TCEP y el TCP son al menos diez veces mayores en Barcelona que Ecuador. Curiosamente, los resultados de APs indican niveles muy similares en ambas localizaciones para OP y NP, con frecuencias ligeramente superiores en Barcelona.

Tabla 19. Concentraciones medianas (ng g⁻¹), frecuencias de detección (%) y factor de proporcionalidad entre Barcelona y Ecuador. Los PCBs no se incluyen debido a que no han sido detectados.

Compuesto	PAI				Factor
	Barcelona (n=58)		Ecuador (n=55)		
	% Frecuencia	Mediana (ng g ⁻¹)	% Frecuencia	Mediana (ng g ⁻¹)	
DMP	98	108	47	44	3
DEP	9	2.369	42	731	3
DiBP	100	8.690	73	494	18
DBP	100	9.395	84	1,784	5
BBzP	100	1.896	38	72	26
DEHP	100	231.550	98	167.220	1
TCEP	100	144	46	100	1
TDCPP	100	1.071	31	31	35
TPhP	100	1.559	78	29	54
TBOEP	100	7.806	47	294	26
EHDPhP	100	946	49	25	38
TEHP	100	654	87	57	11
o,o,o-TCP	93	175	31	20	8
o,m,p-TCP	95	138	36	34	4
p,p,p-TCP	93	138	27	49	3
BPA	100	13.351	96	873	15
OP	24	46	6	43	1
NP	11	31	13	41	1

4.2.2. Zonas de muestreo y variaciones espaciotemporales

Pese a que los ambientes de interior las condiciones atmosféricas se encuentran atenuadas (no hay precipitaciones y el viento y la luz solar son controlables o incluso suprimibles), no puede considerarse al PAI como una matriz cuya composición sea constante, inmutable, sino todo lo contrario. La toma de muestra proporciona una medida puntual del entorno y fuera de contexto carece de dimensión si no hay referencias previas y/o posteriores que informen de la coyuntura (niveles de contaminación en función de la estancia o época del año, episodios remarcables de contaminación, etc.). La toma de muestra que tiene en cuenta la distribución espacial y temporal permite comprender mejor las fuentes que originan la contaminación, su dispersión y deposición, y las rutas de exposición a través de las cuales se da la interacción entre los seres vivos y el medio contaminado [160], así como aquellas épocas o episodios que aumentan dicha exposición. De hecho, numerosos estudios apuntan la necesidad de abordar el monitoreo medioambiental incluyendo esta variable espaciotemporal que permite el control de emisiones (niveles máximos o su cese), estudian la persistencia, transporte y acumulación de contaminantes.

Algunos de estos estudios focalizados en las familias estudiadas en esta Tesis se resumen a continuación. Se han estudiado los contaminantes organoclorados (PCBs, pesticidas) en parques, escuelas y zonas residenciales e industriales en Novi Sad (Serbia), observándose para los DDTs una baja movilidad espacial anual y claras diferencias en sus niveles en verano e invierno (esta última estación con menores concentraciones) [160]. En una comunidad agrícola en el *Lower Yakima Valley*, en Washington (EEUU) donde se hace un seguimiento anual de las concentraciones de cinco pesticidas (entre ellos el malatión y el clorpirifos) encuentran mayores concentraciones en el polvo durante las épocas de fumigación y de cosecha [229]. Los PBDEs y OPFRs han sido medidos en el aire exterior e interior de Estocolmo (Suecia) durante un

año y han demostrado seguir también patrones estacionales, encontrándose mayores concentraciones de algunos de ellos en el exterior (TCEP, TDICPP, TPhP) durante el periodo más cálido y patrones de variación temporal relacionados con la actividad dentro de los edificios (limpieza, construcción, introducción de nuevos aparatos electrónicos, etc.) [300]. Un muestreo a lo largo de un año en Shanghai (China) detecta concentraciones de PBDEs significativamente más bajas en PAI y PAE durante el otoño explicadas por la mayor ventilación del interior en esta época frente al aislamiento en verano e invierno [30]. Este trabajo también informa de mayores variaciones estacionales en las concentraciones de contaminantes en el PAE frente a las del PAI, lo cual apoya la hipótesis del aislamiento del interior durante el resto del año. Algunos ftalatos (BBzP, DEHP) y OPFRs (TPhP, TDICPP, TCIPP) también fueron detectados en concentraciones tres veces mayores en invierno en PAI de Texas (EEUU) [15]. Estos resultados apuntan a la acumulación acentuada de contaminantes tanto en verano en el PAE (mayores temperaturas implican mayores emisiones) como en invierno en el PAI (menor ventilación, entre otros factores).

Por su parte, los PAHs han sido estudiados también en Novi Sad y las concentraciones totales son tres veces mayores en verano que en invierno [192]. El cálculo teórico del riesgo de cáncer asociado (ILCR) muestra valores similares para verano e invierno, y los mismos autores advierten de la necesidad de trabajar en aproximaciones más realistas en lo referente a la exposición. Por ejemplo, teniendo en cuenta factores como la mayor superficie de piel al aire libre en verano o el mayor tiempo pasado en el interior en invierno. Este mismo estudio indica las concentraciones de PAHs y desviaciones estándar asociadas que son significativamente menores en aquellas zonas verdes o rodeadas de vegetación, lo cual refuerza la idea de que estas zonas tienen una función protectora frente a las emisiones de vehículos

[192]. Un estudio que reporta también este rol de protección de los arbustos y árboles se llevó a cabo en Guwahati (valle de Brahmaputra, India), donde encuentran concentraciones decrecientes de PAHs totales en polvo desde las zonas industriales, comerciales, institucionales, residenciales y de bosque, estas últimas con los menores valores [301]. Además, encuentran concentraciones de PAHs totales mayores en las épocas *pre* y posmonzónicas, ya que durante el monzón las fuertes lluvias dificultan la acumulación de contaminantes, la radiación solar es más intensa (mayor degradación) y las actividades humanas tales como el calentamiento artificial de edificios menos frecuentes. Ciertos estudios han indicado ya estas diferencias asociadas al uso de la calefacción y la presencia de concentraciones de PAHs mayores en el aire de casas [302], mostrando incluso la influencia de la quema de combustible durante las estaciones frías en los niveles de PAHs [303].

Tal y como sucede con los estudios de pesticidas, OPFRs y ftalatos, los PAHs muestran una variación estacional (invierno-verano, monzón-época seca) y espacial (por actividad o tipo de espacio) de sus niveles en PAI y PAE, y existe una relación directa con las temperaturas, con la actividad humana predominante y con la separación espacial entre las muestras. Esto es, *a priori*, aplicable a los SVOCs en general [40]. De este modo, y dado que la constante de reparto entre el polvo y la fase gas (K_{oa}) es altamente dependiente de la temperatura [304] en los meses más cálidos la carga de contaminantes asociada es generalmente mayor debido a una tasa de emisión de contaminantes más intensa [30, 304]. Sin embargo, el equilibrio entre los SVOCs en fase gas y en el polvo es complejo de estudiar y la concentración de un contaminante en el polvo es directamente proporcional al valor de la constante de reparto, de la concentración en la fase gas y a la fracción de materia orgánica [40]. Hay dos procesos simultáneos que determinan la emisión y deposición de los contaminantes. Por un lado, ante un aumento de la temperatura se incrementa la

volatilidad y, con ella, la emisión de contaminantes a la fase gas (los más pesados poseen una mayor dependencia con la temperatura); por otro, dicho aumento de la temperatura hace que la K_{oa} disminuya [15], lo cual supone una mayor fijación de los SVOCs a la materia particulada. Estos cambios no son de la misma magnitud, y se ha mostrado cómo la tasa de emisión del DEHP aumenta más rápidamente con la temperatura de lo que decrece su K_{oa} , por lo que si hay muchas fuentes emisoras del contaminante en cuestión puede darse un incremento de las concentraciones del mismo en el polvo en verano [305]. Esto es, en la competición entre el aumento de DEHP en la fase gas (y por tanto una menor adsorción del DEHP al polvo) frente la disminución de K_{oa} (y por tanto su incremento en la fase particulada del polvo por equilibrio) predomina el factor volatilidad. Esta situación puede ser más ambigua para los SVOCs más ligeros, que están sometidos a una menor dependencia con la temperatura, ya que tienen altas presiones de vapor; para estos compuestos, el proceso está dominado por el descenso de K_{oa} y las concentraciones en verano tenderán a ser más bajas [15]. A estas consideraciones acerca de la temperatura hay que añadir otros factores ya citados a lo largo de la discusión como la ventilación y la influencia de las propias características del edificio.

En el contexto del análisis espaciotemporal, los métodos analíticos desarrollados en esta Tesis son perfectamente utilizables, si bien no ha sido la prioridad el realizar seguimientos temporales de contaminantes, ni para el análisis de polvo, ni para el de lavados nasales. Para el caso de la contaminación en PAI de Barcelona, y según la bibliografía discutida, cabe esperar ciertas variaciones en los niveles de contaminantes, dado que el clima mediterráneo imperante en la zona hace que a lo largo del año las temperaturas medias mensuales oscilen desde el 0 hasta cerca de los 30 °C y las precipitaciones

medias mensuales desde 24 hasta 91 mm³³⁶. El mismo clima y las características de las viviendas hacen que en invierno la *eficiencia energética* sea menor, pese a usarse sistemas de calefacción, ya que gran proporción de las casas no están tan aisladas como pueden estarlo en zonas donde se alcanzan temperaturas más bajas. Sin duda, este factor de uso de calefacción y menor ventilación en invierno puede incrementar los niveles de ciertos contaminantes en el PAI, pero puede ser que dicho aumento no sea de proporciones tan grandes como en aquellos edificios con sistemas de dobles ventanas o aislamiento polimérico en los muros. Además, en esta Tesis la variante espacial ya ha reportado información al respecto de las concentraciones de contaminantes en PAI: los ambientes públicos y los ambientes de uso más particular presentan diferentes concentraciones de nicotina y PAHs, lo cual tiene claras consecuencias en el ámbito de la exposición humano.

4.3. Niveles de contaminantes en los lavados nasales

Durante las últimas dos décadas varios estudios han encontrado correlaciones entre la carga de contaminantes en el interior de edificios y su presencia en matrices biológicas como lavados de manos [290], sangre, leche materna [171], orina y pelo [306]. La pregunta a la que se enfrenta el análisis de la exposición es si los niveles medidos en el polvo son proporcionales a los que una persona es capaz de incorporar a través de por ejemplo sus manos y, a su vez, si el método diseñado para estimar esa exposición es realista acerca de la proporción de contaminante incorporado a través de la piel, ingestión o inhalación [290]. El uso del propio cuerpo humano para evaluar la exposición es una aproximación que es mucho más acertada y fácil de llevar a término,

³⁶ Extraído de <http://www.aemet.es/es/serviciosclimaticos/datosclimatologicos> (último acceso el 16-8-2019).

siempre y cuando la técnica de muestreo no sea invasiva. Un estudio reciente compara los niveles de clorpirifos en PAI con los niveles detectados en lavados de manos (usando 2-propanol) y en la orina de niños que viven en las casas muestreadas; un test de Wilcoxon muestra que la incorporación a través del muestreo *superficial* de polvo (una técnica desarrollada por los autores que permite recolectar sólo la capa más superficial de las alfombras y que equivale al contacto de la mano, que no penetra en el pelo de la alfombra hasta su base) es equivalente a las cantidades encontradas en las manos. Además, estas cantidades no son función tanto del área de la palma como del hábito del niño o de fuentes adicionales de clorpirifos. Sin embargo, otras medidas de polvo realizadas mediante otro muestreo no se correlacionan ni con las cantidades encontradas en las manos, ni con el metabolito del clorpirifos analizado en la orina [290].

En este sentido, la técnica de muestreo basada en lavados de las fosas nasales con suero fisiológico fue adaptada de estudios médicos [307] para tratar de acercar los campos del monitoreo y la evaluación de la exposición con medidas más realistas de la incorporación de contaminantes (“intake”) vía inhalación. Es de gran interés ver qué contaminantes de entre los seleccionados en este trabajo se encuentran presentes en la mucosa y vello del interior de la nariz, y en qué concentraciones, ya que permite establecer una relación más causal entre polvo e *intake* por inhalación, pues la fracción de partícula utilizada en esta Tesis se corresponde con aquella que se adhiere más fácilmente a la piel y mucosas. De esta relación entre contaminantes en PAI y en el organismo ya existen antecedentes que informan de cómo los niveles de PBDEs medidos en sangre y leche materna de varias poblaciones humanas son similares a los patrones generales que se encuentran en el polvo [184].

Así, de los 59 compuestos incluidos en el método, 30 son detectados en los lavados nasales por encima del límite de cuantificación. La nicotina, el BPA

y los ftalatos son los compuestos que se encuentra con mayor frecuencia (todos ellos por encima del 70% de las muestras, excepto DMP (52%) y BBzP (7%), que reproduce también los perfiles detectados en el PAI. En general, las frecuencias de detección de contaminantes en el PAI son más elevadas que en los lavados nasales, lo cual es un indicador de que no toda la contaminación se retiene en las fosas nasales. Además, el propio tamizado podría suponer una alteración de la aglomeración natural que poseen las partículas de polvo en la fase aérea, ya que la aspiración y el tamiz obligan a las partículas a ceñirse a determinados tamaños. Esto supondría a su vez una variación de la capacidad del polvo de entrar en contacto con el organismo [26].

Solo la nicotina “desafía” esta tendencia y presenta una mayor frecuencia de detección (72%) en los lavados nasales frente a las muestras de PAI (41%). Una comparación entre las concentraciones de contaminantes en lavados nasales de sujetos de los cuales también se posee muestra de PAI muestra algún hecho interesante (tabla 20). De entrada, el caso más llamativo es el del sujeto 26, cuyos niveles de nicotina alcanzan los 970 ng mL^{-1} y son, al igual que para la muestra de PAI perteneciente a su vehículo y citada con anterioridad (C12, 4.958 ng g^{-1}). Llama la atención que en el sujeto 26 la concentración de nicotina detectada supone niveles en nariz sólo 5 veces más bajos que en su coche, lo cual contrasta con el resto de sujetos, cuyas concentraciones en PAI y lavado nasal difieren mucho más. Esto indica sin lugar a dudas que las altas concentraciones de nicotina encontradas en el PAI de su vehículo (producto de un hábito de tabaquismo) influyen en su exposición al mismo y la incorporación de dicho contaminante vía inhalación. Obviamente, otras vías de exposición como la ingestión por resuspensión dentro del coche o la absorción dérmica han de ser relevantes en este contexto. Como puede observarse en la tabla 26, el sujeto 26 presenta también los niveles más altos de ftalatos en su lavado nasal. Los niveles de ftalatos para el resto de sujetos son al menos 400

mayores en el lavado nasal que en el PAI, mientras que para el sujeto 26 llegan a encontrarse concentraciones tan sólo 6 veces más elevadas en el PAI respecto del lavado nasal (DEP).

Otro compuesto llamativo es el DEHP, que aparece en su lavado a una concentración 60 veces menor que los niveles del PAI, mientras que para el resto de sujetos esta proporción sube a, mínimo, 845 veces. Este comportamiento es curioso en un compuesto que, junto al BPA, está presente en prácticamente el 100% de las muestras analizadas, y hace pensar en algún tipo de tendencia a la acumulación de contaminantes relacionada con el tabaco. Curiosamente, este patrón se repite para el TEHP, pero no para el resto de OPFRs, que aparecen a concentraciones más bajas, similares a las de los demás sujetos. El resto de contaminantes y sus proporciones se recogen en la tabla 26.

Los sujetos 7, 8, 14, 27 y 28 pertenecen a la misma unidad familiar. Pese a que el PAI recogido en su vivienda no está excesivamente cargado de OPFRs (1.194 ng g^{-1}), los lavados nasales correspondientes sí son más altos que en el resto de sujetos incluidos en esta comparación (exceptuando al sujeto 26, que sin embargo tiene una carga total de OPFRs en el PAI mucho mayor, 46.726 ng g^{-1}). Esta mayor incorporación de OPFRs puede deberse a una mayor exposición directa a las emisiones de material electrónico, dado que uno de los miembros de la familia realiza su trabajo en este ámbito y dentro de la vivienda. Dentro de los APs, sólo el OP se encuentra en el PAI, y sin embargo en los lavados nasales sí aparece el NP, probablemente debido a otras fuentes de exposición ajenas a la vivienda o coche.

Por último, el BPA presenta proporciones polvo-lavado nasal muy similares para todos los sujetos, variando cerca de un orden de magnitud (30-348). De nuevo, el sujeto 28, cuya exposición ocupacional a los plásticos es mayor, posee los mayores niveles de BPA de entre todos los analizados, pues

las concentraciones en nariz son sólo 30 veces inferiores a las encontradas en el polvo. Más allá de su elevada frecuencia de detección, hay que preguntarse por qué este compuesto (y el resto que se comportan de forma similar) se encuentra en cantidades tan parecidas tanto en el PAI como en los lavados nasales. Podría hipotetizarse que las elevadas emisiones de BPA al ambiente permiten a este llegar al equilibrio entre la fase gas y la fase particulada, por lo que las concentraciones se estabilizan y la exposición por inhalación, que es proporcional a los niveles en la fase gas y particulada [38], se da de un modo similar para todos los individuos. Este fenómeno sería similar a lo que ocurre con el DEHP, que con frecuencia llega a alcanzar su presión de saturación de vapor (P_s) debido a sus altas emisiones desde los materiales que lo contienen.

Para hacerse a la idea, la presión de saturación del DEHP es sólo un orden de magnitud menor que la del BPA ($\log P_{s, DEHP} = -11.5$ y $\log P_{s, BPA} = -10.5$) [38]. Además, esta mayor acumulación se apoya en la baja presión de vapor que posee ($4 \cdot 10^{-8}$) y a su alto coeficiente de partición octanol-agua ($K_{ow} = 3.32$), que facilita su adsorción y disolución en superficies hidrofóbicas tales como el polvo o los lípidos de la piel o el vello nasal.

Además, esta mayor acumulación se apoya en la baja presión de vapor³⁷ que posee ($4 \cdot 10^{-8}$) y a su alto coeficiente de partición octanol-agua ($K_{ow} = 3.32$), que facilita su adsorción y disolución en superficies hidrofóbicas tales como el polvo o los lípidos de la piel o el vello nasal.

³⁷ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6623>

Tabla 20. Relaciones entre las concentraciones en *partes por billón* (ng g⁻¹) en el PAI y las encontradas en la nariz (ng mL⁻¹).

Compuesto	Sujeto y proporción (ng g ⁻¹) / (ng mL ⁻¹)								
	7	8	14	27	28	19	20	23	26
Acenaphthene		19	5						
Phenanthrene									529
Fluoranthene	29								107
Pyrene	16	51							104
∑PAHs	106	337	269						243
DMP		1839	1494	2498	1298			6,266	432
DEP	832	424	644	443	612		458	780	6
DiBP	3678	1980	2000	1903	1927	2,418	6,457	16,733	277
DBP	11065	9092	412	4401	6316		13,315	28,483	178
BBzP									225
DEHP	1598	3805	876	3895	1907	4,451	2,166	2,642	60
∑Phthalates	1688	3420	845	3426	1925	4,433	2,378	4,087	45
OP		17	4	11	22				
∑APs		17	2	11	22				
TCEP			32		29	299	224		2,584
TDCPP									8,724
TPhP			82						2,202
EHDPhP	146	144	7	155	127		218	692	35
TEHP			39						
o,o,o-TCP		7			6				
o,m,p-TCP		7			7				
∑OPFRs	604	121	23	640	67	16,702	503	6,378	2,011
BPA	134	108	107	118	30	64	41	348	93
Nicotine						1,381			5

4.4. Evaluación de la exposición y del riesgo

En lo que respecta a la presente Tesis, puede considerarse que las dos aproximaciones que se han realizado permiten evaluar la incorporación de contaminantes orgánicos (“intake”) a través de las tres vías de exposición: ingestión, dermoabsorción e inhalación. Por un lado, los niveles de contaminantes en PAI permiten aproximar la incorporación por ingestión no dietética y por absorción dérmica. Por otro, los lavados nasales dan cuenta de las concentraciones de contaminantes que se han incorporado a las fosas nasales mediante inhalación, aunque no necesariamente hayan alcanzado la parte baja de las vías respiratorias. Esta evaluación del riesgo por inhalación suele considerar que sólo una fracción de los contaminantes llegan a ser *respirados* y asimilados (“uptake”), pues después de su inhalación algunos son, junto con las partículas de polvo, fijados a la mucosa y expulsados o espirados con el aire exhalado [10].

En este punto puede discutirse la corrección de calcular o no el riesgo por inhalación utilizando concentraciones de contaminantes obtenidas de la fracción no respirable del polvo. Por una parte, se ha comentado ya que el tamaño de partícula seleccionado con el tamiz dificulta la retención de la fracción respirable ($<10\mu\text{m}$). Esto hace que las concentraciones de contaminantes medidas sean menores de lo que *a priori* podrían esperarse y, por tanto, la exposición por inhalación se infravalore. Por otra, para el cálculo de riesgos (carcinogénicos o no) es habitual el uso de RfDs, CSFs y, en el caso de la inhalación, la ya citada *unidad de riesgo por inhalación* (IUR). Para la evaluación

del riesgo incluida en este trabajo este valor de IUR no fue utilizado³⁸ debido a la inexistencia de valores de este parámetro para los OPFRs. No obstante, la adopción de la metodología *ILCR* permitió evitar su uso mediante la utilización de a) TEFs para benzo[*a*]pireno y b) SCFs específicos de cada vía de exposición, incluida la inhalación, utilizados en trabajos previos [130, 192, 308, 309] y desarrollados con anterioridad [310]³⁹. Además, puede resaltarse que en algunos de estos estudios no se pone atención tampoco al tamaño de partícula a la hora de evaluar la exposición por inhalación, pues para el tratamiento de la muestra usan tamices de tamaños mayores a 100 µm [130, 311].

La presente Tesis incluye la evaluación del riesgo llevada a término mediante distintos procedimientos. Para poner en perspectiva, el estudio en el PAI de Barcelona estima la dosis diaria de ingesta de los contaminantes en función de las concentraciones encontradas en el polvo y de ciertas características o parámetros de exposición que determinan la misma a lo largo de su jornada (es un cálculo teórico basado en datos empíricos). Estos valores de ingesta diaria se comparan con dosis de referencia (RfD) de solo algunos compuestos que están bien estudiados y, salvo el DEHP, ninguno llega a coincidir con los valores marcados como “límite” para efectos nocivos. Así mismo, se incide en que los NOAEL, utilizados para el cálculo de las RfDs, son

³⁸ En el caso de los PAHs, las IUR correspondientes sí están definidas. (https://www.researchgate.net/figure/Inhalation-unit-risk-IUR-for-the-studied-PAHs_tbl3_330889931), pero si la evaluación se hubiera llevado a cabo con otros compuestos como los OPEs la vía de inhalación no podría haber sido tenida en cuenta debido a la inexistencia de IUR para la mayoría de estos compuestos (191. Li, J., et al., *Implementation of USEPA RfD and SFO for improved risk assessment of organophosphate esters (organophosphate flame retardants and plasticizers)*. Environment International, 2018. **114**: p. 21-26.

³⁹ US-EPA. Benzo[*a*]pyrene (BaP) (CASRN 50–32–8) (1994). De <http://www.epa.gov/ncea/iris/subst/0136.htm>

valores umbral que se obtienen de experimentos de exposición en especies diferentes a la humana con diferentes condiciones por lo que son sólo fiables hasta cierto punto y deben ser usados con cautela y más como un valor orientativo de la concentración que puede generar un efecto nocivo que como una cantidad que marca una línea clara entre la seguridad y el riesgo. Por ejemplo, el BPA ha resultado incrementar el riesgo de padecer obesidad en la población infantil en dosis bajas no contempladas en el desarrollo de su RfD [312], cosa que ha hecho que la necesidad de nuevos cálculos de las RfDs se haya avivado [313]. En paralelo, otros estudios han desembocado en la implementación de nuevos valores de RfD para ésteres organofosforados (OPEs) cuyo cálculo tiene en cuenta la llamada *dosis humana equivalente* (HED, “human equivalent dosis”) [191] pero que, sin embargo, acaban siendo muy similares (en orden de magnitud) a los anteriores [314].

Sólo el desarrollo de nuevas técnicas de estimación de la exposición más reproducibles, representativas y éticas en lo referente a la experimentación animal traerá consigo una mayor fiabilidad de los valores de las RfDs o incluso nuevas formas de medir dicha exposición. Por ejemplo, el acopio de información empírica en bases de datos y su procesado mediante modelos podría abrir muchos horizontes en lo que al cálculo teórico de parámetros empíricos se refiere. En la investigación ambiental se emplean modelos para describir matemáticamente procesos como el transporte, la bioacumulación y la toxicidad [315]. En concreto, se emplean habitualmente mezclas de modelos empíricos (de la experiencia a la inducción empírica) y mecanísticos (deductivos, de la teoría a la experimentación) [316]. Así, existen modelos que explican satisfactoriamente desde cuestiones estructurales como la proporción de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en el polvo [317] hasta otros que explican cuestiones biocinéticas generales, farmacocinéticas, toxicocinéticas y

toxicodinámicas y se aplican al estudio de metales y nanomateriales *in vitro* (bioacumulación, toxicidad, etc.) [315, 318].

El trabajo de monitoreo de contaminantes llevado a cabo en los campos petroleros Libertador y Sacha va un poco más allá y abarca no sólo el cálculo de la ingesta diaria de cada contaminante (en este caso la familia de los PAHs) en función de sus concentraciones en el PAI y los ya citados parámetros sino también una ponderación de esta exposición con los posibles efectos deletéreos derivados de la misma mediante un *factor de potencia carcinogénica* (CSF). En este punto, cabe recordar que la diferencia principal entre los RfDs y los CSFs es el tipo de respuesta que generan en el organismo (toxicidad sistémica no-carcinogénica, con cierto umbral de ineffectividad frente a la homeostasis del organismo, y toxicidad mutagénica o carcinogénica, que altera la estructura genómica sin importar la cantidad de contaminante). Este estudio, por tanto, abarca parte de la exposición del riesgo y proporciona un valor teórico del riesgo incrementado de la incidencia de cáncer (ILCR) sobre una población con respecto a la media que, de nuevo, ha de tomarse con cautela y como un límite superior del riesgo al que dicha población está expuesta, tal y como se discute con anterioridad [211].

Estos dos enfoques pretenden ilustrar cómo la evaluación del riesgo derivado de exposición diaria a contaminantes se lleva a cabo. Pese a que los valores de RfDs y CSFs de diferentes familias existen desde hace varios años, el número de estudios que incluyen este tipo de análisis son escasos [191]. Su aplicación en más trabajos en diferentes familias de compuestos y problemáticas permitirá realizar comparaciones entre los valores obtenidos y así evaluar con más fiabilidad la utilidad y posibles mejoras de esta metodología de evaluación del riesgo en base a las técnicas (de muestreo, extracción, análisis) y parámetros asociados seleccionados.

Al plantear un estudio de monitoreo ambiental, este puede hacerse como parte de un proceso más amplio de evaluación o bien como un simple aporte al conocimiento general (sea puntual o temporal) del estado de exposición de una población humana. Se ha visto a lo largo de esta Tesis cómo un parámetro tan aparentemente insignificante como el tamaño de partícula condiciona de un modo crítico todo el proceso de medida y la posterior aplicabilidad de la información obtenida. Esto recuerda la necesidad de planear los objetivos de la parte experimental para garantizar su aplicabilidad y representatividad. Como ejemplo, en el presente caso el tamaño de partícula seleccionado es el óptimo para la evaluación de la exposición por absorción dérmica e ingestión, pero no para hacerlo mediante inhalación. Conocer esta limitación del método es necesario y muy importante de cara a la selección de técnicas y parámetros en futuros desarrollos analíticos para realizar una evaluación de exposición y riesgo.

Así pues, la matriz y el muestreo seleccionados para realizar una evaluación del riesgo han de orientarse a obtener información aplicable y representativa de la problemática que quiere estudiarse. La exposición a las partículas resuspendidas desde una planta de cementos o aceros se deberá analizar a través de una matriz que permita evaluar la ingestión (PM, aire), inhalación o dermoabsorción de dichas partículas por parte de las personas que viven o desarrollan su actividad cerca de la zona de vertido. Si, por ejemplo, el estudio se ciñe a una única familia (como en el trabajo en Ecuador, los PAHs) el cálculo de la exposición se puede llevar a cabo utilizando factores de toxicidad equivalente (TEFs); si, por el contrario, se desea evaluar la toxicidad de compuestos de varias familias a título individual (aunque después se calcule el riesgo total como su suma), se habrán de seleccionar parámetros con más cautela, tales como el ya citado *factor de absorción gastrointestinal* (GIABS_i) o la *unidad de riesgo por inhalación* (IUR).

4.5. Toxicidad

Así como para la evaluación del riesgo de determinados compuestos se emplean aproximaciones que valoran su toxicidad sistémica o mutagénica de un modo individual, el estudio de la toxicidad de grupos de compuestos en mezclas se puede hacer haciendo uso de metodologías de riesgo acumulado⁴⁰, entre las cuales figuran los TEFs, que evalúan un grupo de contaminantes con un mecanismo de acción en común usando uno de ellos bien caracterizado como referencia (en el caso de los PAHs, el benzo[*a*]pireno) [319]. Estos factores abordan la toxicidad de la mezcla como la suma de sus partes, al contrario que las metodologías previas, que tratan al conjunto de compuestos como un único elemento en el que no se puede discernir cuál es el aporte de cada tóxico. Diferentes autores han desarrollado diferentes conjuntos de TEFs para los PAHs más estudiados (los 16 PAHs de estudio prioritario de la US-EPA, principalmente) y un estudio reciente indica que en función de cuál se use potencia tóxica de una mezcla de PAHs concreta puede variar [319]. Esto se debe a los valores de aquellos PAHs considerados con mayor poder carcinogénico como son el benzo[*a*]pireno y el dibenz[*a,h*]antraceno (cuyos valores son 1,0 y 5,0, respectivamente) [234], que pueden suponer un factor multiplicador muy grande si las concentraciones de estos compuestos son elevadas, como pueda darse por ejemplo en un ambiente urbano con mucha quema de combustibles que suponga altos niveles de dibenz[*a,h*]antraceno.

En el presente trabajo se emplearon los valores propuestos por Nisbet y LaGoy y recogidos en la ficha técnica de PAHs elaborada por la comisión

⁴⁰Autoridad Europea en Sanidad Alimentaria (EFSA). *Efsa scientific colloquium summary report. Cumulative risk assessment of pesticides to human health: the way forward*. Disponible en: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/sp.efsa.2007.EN-117>

europaea JRC⁴¹ para comparar las toxicidades equivalentes de las mezclas de PAHs detectadas en las muestras de PAI analizadas. Para ello, se toma la mediana de cada PAH individual en cada grupo de muestras: casas (H), institutos (HS), museos (M), bibliotecas (L), coches (C), en Barcelona; Pichincha (PI), Shushuqui (SH), Secoya-Shuara (SS), Pimampiro (PM), San Carlos (SC), Sacha (SA), en Ecuador) y desde ella se aplica el TEF para obtener la concentración en equivalentes de benzo[*a*]pireno (TEQ_{BaP}) de cada PAH. Tras ello, se obtiene $\Sigma\text{TEQ}_{\text{BaP}}$ (ng g⁻¹) y se realiza la comparación (figura 31). Como puede observarse, los que más contribución a la toxicidad poseen son los HMW, exceptuando algunos puntuales cuyos TEFs son también bajos (fluoranteno, pireno, 1,2-benzantraceno y criseno).

De acuerdo con los valores de TEFs, el benzo[*a*]pireno y el dibenz[*a,h*]antraceno son los compuestos que más contribuyen a la toxicidad de la mezcla. Tal y como se ha indicado, en ocasiones la utilización de un TEF elevado para el dibenz[*a,h*]antraceno (TEF=5) puede suponer un valor sobreestimado de los TEQs. Ante un escenario como Barcelona en el que predominan las emisiones de PAHs pesados de origen pirogénico podría esperarse que una mayor concentración de D(ah)A supusiera un valor muy alto de TEQs, cosa que sin embargo no se observa en la figura 37, sugiriendo que el cálculo realizado es adecuado. Algo similar puede concluirse respecto de la toxicidad evaluada en las áreas muestreadas en la Amazonía petrolera.

⁴¹ Centro para la Investigación Conjunta, Comisión Europea. Instituto de Materiales de Referencia y Medidas (IRMM). Hoja técnica de PAHs, Donata Lerda. Disponible en: https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/Factsheet%20PAH_0.pdf

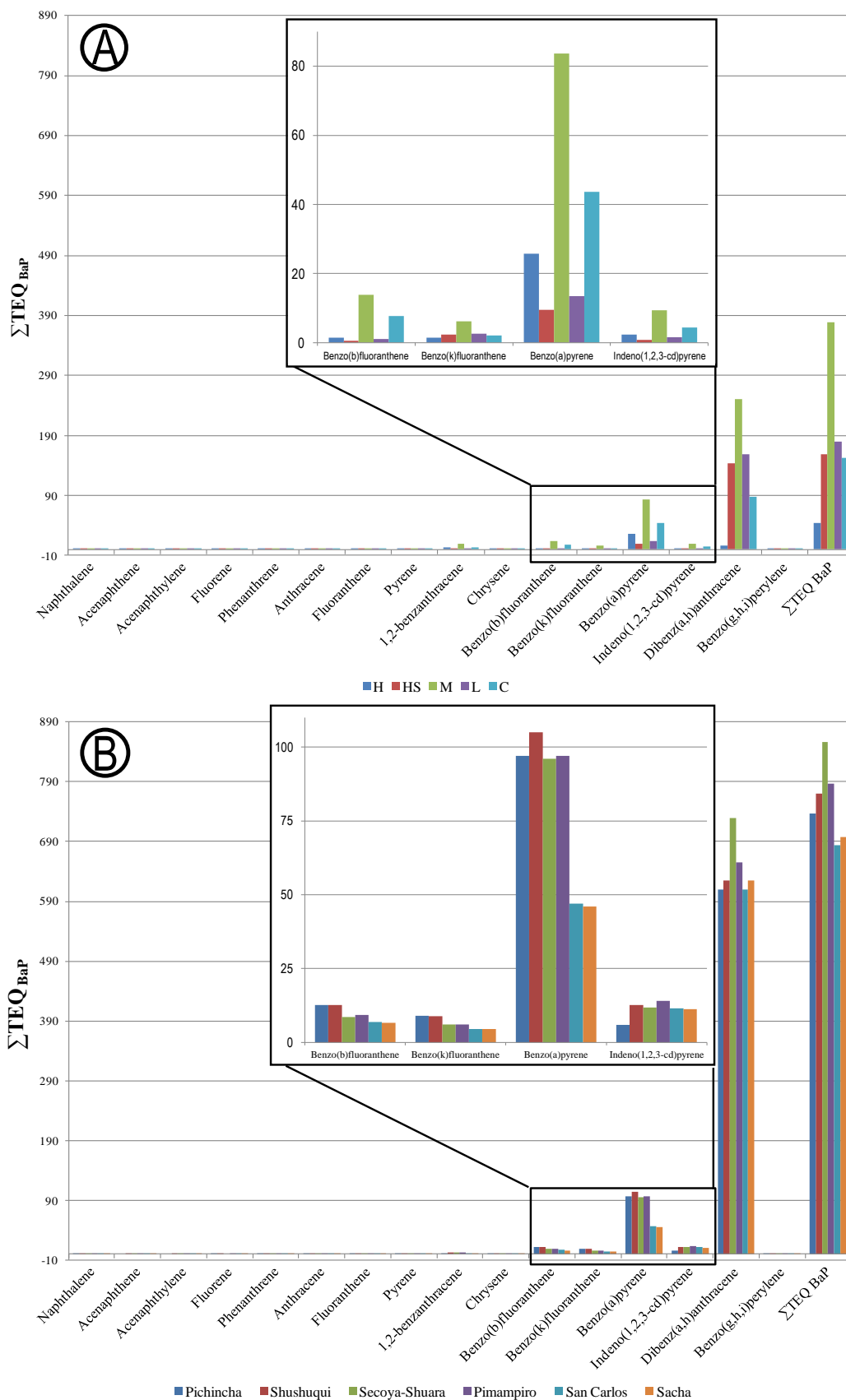


Figura 37. A) TEQ_{BaP} y ΣTEQ_{BaP} (ng g⁻¹) para los PAHs estudiados en diferentes ambientes de interior en Barcelona y B) zonas de industria extractivista en Ecuador.

4.6. Recapitulación y perspectivas de estudio

Pocos proyectos científicos comienzan y acaban teniendo una visión completa del fenómeno estudiado. Siempre hay *flecos*, posibilidades que no llegaron a investigarse, hipótesis nunca probadas o desechadas y, por supuesto, la posibilidad de que la misma teoría sea refutada y deje de estar vigente⁴². En este apartado de la Tesis se resumen algunas de las reflexiones generales de lo aprendido durante la Tesis acerca del seguimiento de contaminantes químicos en el polvo y su aplicación a la evaluación del riesgo. También se enumeran brevemente otras ideas que por motivos de tiempo o economía no pudieron plantearse más que sobre el papel.

La química analítica es una disciplina que se usa como herramienta para la interpretación del estado del medio y la toma consciente de decisiones, tanto a nivel técnico como legislativo, orientadas a solventar o minimizar un problema [189]. Para ello, desarrolla técnicas y métodos que pueden (y deben) orientarse tanto al seguimiento objetivo de contaminantes como a la implantación de medidas de remediación de las alteraciones del medio de origen antrópico. Tal y como se apunta en la bibliografía, el uso de compuestos químicos que no se han probado adecuadamente antes de su comercialización es un problema permanente que, sin embargo, está siendo paliado en parte por la instrumentación analítica que hoy día existe y permite realizar detecciones al nivel de los picogramos, sirviendo así como detección temprana de posibles contaminantes orgánicos [283].

En esta Tesis se ha intentado poner en contacto en la medida de lo posible el campo de trabajo de la química analítica ambiental con el de otras

⁴² Uno de los pilares del método científico es este *falsacionismo*, o *racionalismo crítico*, una corriente epistemológica fundada por Karl Popper y recogida en su obra *La lógica de la investigación científica* (1934).

disciplinas como la epidemiología y la salud ambientales. Esto ha permitido evaluar la distribución de los contaminantes orgánicos en ambientes de interior y los impactos que suponen hacia la salud pública.

Lejos de ser únicamente una cuestión de voluntad, la necesidad de este tipo de estudios en las mal llamadas zonas en *desarrollo*⁴³ ya ha sido apuntada por algunos autores desde el campo de la ciencia de la exposición para el estudio en el polvo de familias de contaminantes de importancia por sus efectos sobre la salud humana, como los PCBs o los PAHs [321]. Las facilidades que la toma de la muestra de polvo y su transporte hasta el lugar de análisis suponen “crean una oportunidad para usar el PAI como un medio de medida de la contaminación química de interior en el mundo en desarrollo”. Hay una gran diferencia entre el volumen de trabajos de evaluación de la exposición llevados a cabo en regiones del planeta *desarrolladas* (el Norte) frente a las *subdesarrolladas* (el Sur global [322]) [323]. Aquellas regiones que están experimentando un crecimiento económico más grande y/o en las que la presión sobre el medio es mayor por una actividad industrial concreta (véase el caso del extractivismo en toda América Latina [195]) poseen las cotas de contaminación y mayores [323], pero la falta de medios y de interés mediático hacen este conflicto invisible. Los pocos

⁴³ El concepto de desarrollo se ha entendido tradicionalmente como el “crecimiento económico y aumento de la calidad de vida del conjunto de la población tomando como patrón óptimo el estándar de los países del Primer Mundo”. Paradójicamente, este aumento *cuantificable* de la calidad de vida ha estado asociado a las teorías económicas en lugar de a otros parámetros como la salud humana y la conservación del medio.

320. Estenssoro, F., *El factor ambiental en los debates ideológicos en torno al desarrollo de América Latina*. História Unisinos, 2017. 21: p. 13-25.

estudios existentes abarcan, como se puede comprobar en los ya citados, el estudio de materia particulada regulada (PM), metales y productos de combustión como óxidos de nitrógeno y PAHs. Esta escasez de información hace que sea necesario enfocar la atención en la medida de los niveles de contaminación en el polvo en los países del Sur [321]. Esto llevará tanto a un mejor conocimiento de los procesos de contaminación y exposición humana como a una justicia ambiental real.

La idea que aquí se defiende es la enorme utilidad que tiene la evaluación de la exposición y del riesgo sobre el estudio de la coyuntura de un lugar. Pese a las mejoras que están por venir en el campo y que harán más realista el análisis, esta evaluación permite determinar el nivel de afectación del medio para elaborar propuestas de mitigación de la contaminación y depuración de responsabilidades, así como entender los episodios de afectación de la salud que se dan debido a la contaminación. Toda esta información es de vital importancia para el corpus científico en general, pero también para las poblaciones afectadas por los vertidos incontrolados de compuestos químicos, que pueden usarla para evitar posibles enfermedades, mejorar su calidad de vida, conseguir tratamiento a sus dolencias y, en definitiva, alcanzar justicia sobre la injusticia.

En vista de lo aprendido durante el trabajo en esta Tesis, tanto los puntos fuertes como las carencias, se puede sugerir una serie de propuestas para dar continuidad al trabajo aquí comenzado. Las perspectivas de estudio se dibujan como aspectos a completar del presente trabajo de Tesis o trabajos que, de haber estado realizados en su momento, habrían ayudado a comprender mejor el fenómeno de la adsorción de contaminantes al PAI y su evaluación del riesgo.

En primer lugar, se puede proponer estudiar la propia degradación de los contaminantes orgánicos en el PAI. Como se ha visto, la degradación

biológica está más caracterizada que la química, cuyos únicos estudios están dirigidos a las condiciones más óptimas para provocar dicha degradación. En este punto, se propone el dopaje de muestras de polvo caracterizadas (como un material de referencia) con una cantidad conocida de un contaminante para analizar los procesos de degradación que se dan, de haberlos, en las condiciones de transporte y almacenamiento de las muestras en el laboratorio. El estudio debería incluir aspectos como la cantidad de analito control añadida para que el proceso de degradación, de haberlo, pueda observarse, así como la extracción de diferentes porciones de cada muestra para determinar el tiempo de vida medio del compuesto estudiado.

Respecto a la incorporación de la variable espaciotemporal en el muestreo, el estudio de los contaminantes en el PAI en Ecuador y España podría verse enriquecido enormemente de llevarse a cabo un análisis a lo largo del tiempo. Del mismo modo que ya se lleva a cabo con el aire en Barcelona a través de controles de calidad ambiental, la acumulación de datos sobre el PAI en ambos lugares ayudará a entender mejor los procesos de emisión, transporte y deposición de los contaminantes. En el escenario ecuatoriano, las emisiones de los quemadores de gas a la atmósfera sufren picos de actividad y cambios en la presión que llevan a episodios de vertidos gaseosos de PAHs y metales pesados mayores de lo habitual, así como de microgotas de crudo. Un muestreo puntual como el realizado en el estudio incluido en esta Tesis puede tratar de caracterizar el perfil de los PAHs, pero sin duda no da una idea de cómo varían sus niveles en el aire ante estos episodios (la única información que existe sobre esto la dan los habitantes hablando de “fuertes olores”, “humo negro” y

deposiciones de crudo sobre la casa y plantas⁴⁴). Además, dado que la temperatura en la región de Sucumbíos no varía en exceso a lo largo del año, sería interesante comprobar cómo otros factores como las precipitaciones o la actividad en la casa afectan a los niveles de contaminantes.

En lo concerniente a la técnica de muestreo, sería necesario conocer en más profundidad cómo de limitante es la técnica de la aspiradora a la hora de recoger partículas de diámetros finos y ultrafinos, y si los resultados varían en mayor o menor grado en función de dicho tamaño de partícula. Por otra parte, y tal y como se sugiere en algún trabajo en el que el muestreo se realiza con escoba, la limpieza suave de las superficies permiten recoger una fracción más fina, cosa que sería interesante probar y comparar con las muestras recogidas con aspiradora.

Por último, el *biomonitorio* de contaminantes utilizando suero fisiológico podría ser una vía muy rápida y eficiente de dibujar tendencias en la exposición humana realizando un sencillo lavado nasal semanal en un grupo de sujetos con hábitos bien documentados. Un estudio exhaustivo que asocie la presencia de los compuestos químicos en el PAI y en la nariz junto con la actividad diaria de cada sujeto es necesario para determinar no solo la incorporación de los contaminantes mediante inhalación, sino que también puede contribuir a definir mejor otros parámetros como la partición entre los diferentes microambientes a partir de sus constantes, presiones de vapor y concentraciones en una y otra fase.

⁴⁴ Maldonado A, Almeida A; Velázquez. M; Tomasello. F; Macías. A; Sancho. L; Seco. C.: Impactos en salud y agua por la actividad petrolera en el Campo Libertador. In Quito, Ecuador: Clínica Ambiental. Acción Ecológica; 2014: 90 p.

En cuanto a la aplicabilidad del método desarrollado en la detección de PAHs, se propone un caso cercano a nivel geográfico: la recolección de PAI recogido en las inmediaciones de la industria química y petroquímica asentada en Tarragona (España), una de las más grandes en el sur de Europa [324], en la cual diversos estudios señalan ya la presencia más elevada de contaminantes orgánicos (PAHs, entre ellos) en la zona industrial [325] respecto de la núcleo urbano.

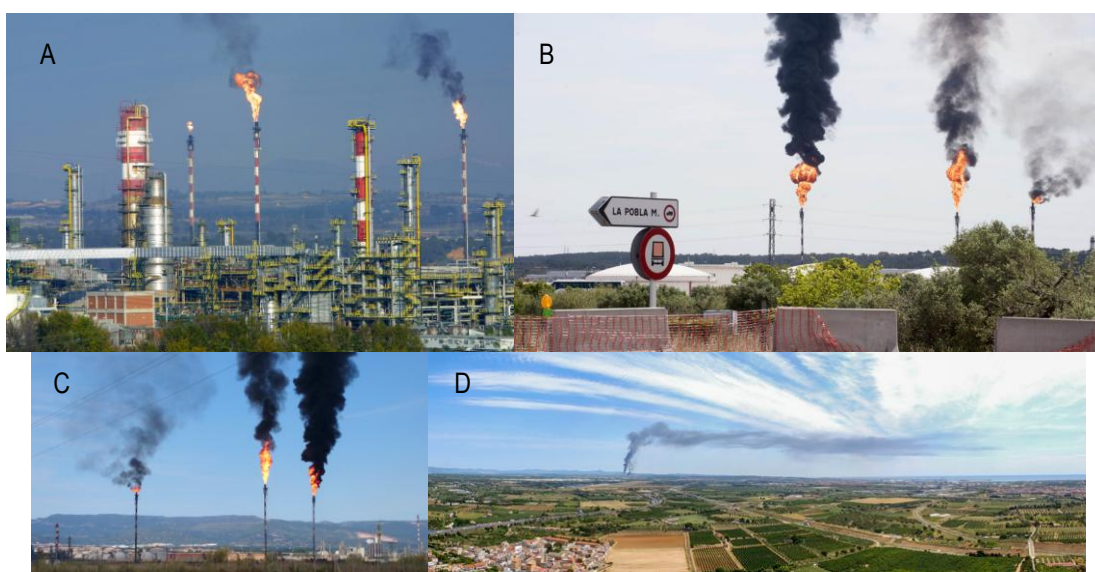


Figura 38. Cerca de 30 empresas petroquímicas desarrollan su actividad industrial en la zona del Campo de Tarragona. A) Quemadores de combustible de la empresa Repsol en la Pobla de Mafumet. Fotografía de Marc Arias. B) y C) Los mecheros de Repsol y Dow activados y emitiendo densas columnas de humo negro durante un episodio en mayo de 2016. Fotografías de Cristina Aguilar (B) y Núria Torres (C). D) Las emisiones del mismo episodio vistas desde la distancia. Fotografía de *SV Projects*.

La traslocación de PAHs desde su fuente de emisión (figura 38) se puede observar a través de su tendencia estacional a acumularse en matrices tales como las agujas de pino. Un estudio realizado entre Barcelona y el parque natural de Collserola muestra cómo las concentraciones de PAHs en el núcleo urbano doblan a las de la zona verde, siendo mayores a su vez en invierno respecto del verano [326]. Otro estudio apunta a que la mayor acumulación de

los PAHs se da en los sedimentos y suelos por su *lavado* desde la vegetación y agua y su deposición desde el aire [324]. Visto que su persistencia en sedimentos y suelos se estima en un rango de 100 a 1,000 días, cabría esperar niveles bastante más altos en aquellos lugares de interior en los que el polvo se acumule durante periodos suficientemente largos.

5. Conclusiones

Como punto y final a este trabajo de Tesis se pueden enumerar los resultados que mejor ayudan a entender de forma global el trabajo desarrollado.

1. El método multiresiduo validado de extracción y análisis de contaminantes orgánicos en PAI permite la detección cuantitativa de todos los analitos en el rango lineal estudiado. La elección de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de triple cuadrupolo permite eliminar interferencias y obtener cromatogramas con picos bien definidos y escaso ruido de fondo.
2. El empleo de un diseño experimental permite seleccionar la combinación de disolventes orgánicos más adecuada para extraer cuantitativamente las distintas familias de analitos estudiadas. Además, se muestra cómo el uso de isooctano como disolvente *keeper* no es necesario si la preconcentración del extracto se realiza lentamente bajo el flujo de N₂.
3. El método de muestreo y el procesado de la muestra de polvo no afectan a la composición de la misma y permiten la recogida y transporte al laboratorio de un modo sencillo y con garantías de conservación.
4. La selección del tamaño de partícula mediante el tamiz de 125 µm permite la aplicación de los resultados obtenidos a estudios de exposición mediante ingestión y dermoabsorción.
5. La frecuencia de detección de los contaminantes en el PAI sigue un patrón marcado en el que predominan DEHP, BBzP, DiBP, DBP, BPA, TBOEP, TEHP y los PAHs más pesados. Por el contrario, los APs, PCBs y pesticidas se detectan con las menores frecuencias.
6. Los niveles de contaminantes en el PAI también están dominados por la presencia de DEHP, BPA y TBOEP. Tanto la frecuencia de

detección como las concentraciones son mayores en los ambientes barceloneses públicos.

7. La presencia de cada familia está asociada a los materiales de construcción y la actividad humana predominante.
 - a. Los plastificantes (ftalatos) y monómeros de policarbonato (BPA) se encuentran de forma ubicua y a altas concentraciones debido a su amplia utilización en todo tipo de productos de consumo, tal y como ocurre para los retardantes de llama.
 - b. Los pesticidas se encuentran asociados a su uso agrícola (el malatión y el clorpirifos, en Ecuador), como insecticida en exterior e interior (es probable el uso de DDTs en Ecuador atendiendo a los niveles encontrados, pese a su prohibición) y a su presencia por usos pasados (DDTs en edificios históricos en Barcelona).
 - c. Los PAHs de elevado peso molecular se encuentran a frecuencias mayores. La presencia de múltiples fuentes de emisiones de PAHs no impide, sin embargo, indagar en sus potenciales orígenes. El análisis de ratios individuales de PAHs vincula su presencia al petróleo (Ecuador) y a la quema de combustibles fósiles (Barcelona, Ecuador).
 - d. La nicotina se encuentra asociada con los ambientes en los que la ley antitabaco no prohíbe el consumo de cigarrillos. Las casas y los coches presentan concentraciones de nicotina mayores que los edificios públicos muestreados.
 - e. Los PCBs y APs se encuentran a bajas concentraciones en prácticamente todas las muestras analizadas. Este hecho se relaciona con el cese en la producción y utilización de los primeros, si bien no se encuentra una explicación para la ausencia de los segundos, aún en uso, y teniendo en cuenta

que el método de análisis los detecta cuantitativamente. Las concentraciones más elevadas pertenecen a edificios históricos en Barcelona.

8. Los niveles de ftalatos, BPA y OPFRs en el PAI son superiores en Barcelona. Esto se debe a las diferencias espaciales y de uso de materiales en la ciudad española y el territorio ecuatoriano.
9. El desarrollo del método de muestreo no invasivo mediante lavados nasales permite detectar cuantitativamente todos los compuestos incluidos en el método sin interferencias debidas a la matriz. La prueba piloto mostró 30 de los 59 compuestos en las fosas nasales de las personas participantes.
10. Un patrón similar de frecuencia y concentraciones de los contaminantes al del PAI aparece en los lavados nasales, sugiriendo una fuerte influencia de los niveles de contaminación en dicha matriz sobre la exposición humana a través de la inhalación.

6. Bibliografía

1. Roberts, J.W. and P. Dickey, *Exposure of Children to Pollutants in House Dust and Indoor Air*, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Continuation of Residue Reviews*, G.W. Ware, Editor. 1995, Springer New York: New York, NY. p. 59-78.
2. Andersen, I., *Relationships between outdoor and indoor air pollution*. Atmospheric Environment (1967), 1972. **6**(4): p. 275-278.
3. John D. Spengler, P.D., M.D.M.S. Jonathan M. Samet, and S.D.C.I.H. John F. McCarthy, *PART 4: INDOOR POLLUTANTS*, in *Indoor Air Quality Handbook*. 2001, McGraw Hill Professional, Access Engineering.
4. Fanger, P.O., *Thermal comfort. Analysis and applications in environmental engineering*. Thermal comfort. Analysis and applications in environmental engineering., 1970.
5. Maertens, R.M., J. Bailey, and P.A. White, *The mutagenic hazards of settled house dust: a review*. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2004. **567**(2–3): p. 401-425.
6. Mercier, F., et al., *Organic Contamination of Settled House Dust, A Review for Exposure Assessment Purposes*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**(16): p. 6716-6727.
7. Sexton, K., *An inside look to air pollution*. EPA Journal, 1993. **19**: p. 9-12.
8. Roberts, J.W. and P. Dickey, *Exposure of children to pollutants in house dust and indoor air*. Rev Environ Contam Toxicol, 1995. **143**: p. 59-78.
9. Persson, J., T. Wang, and J. Hagberg, *Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor dust, air and window wipes in newly built low-energy preschools*. Sci Total Environ, 2018. **628-629**: p. 159-168.
10. Salthammer, T., et al., *Assessing Human Exposure to Organic Pollutants in the Indoor Environment*. Vol. 57. 2018. 12228 – 12263.
11. Elżbieta, M., A. Pawlaczyk, and M. Szykowska, *Trace Elements in the Environment - Law, Regulations, Monitoring and Biomonitoring Methods*. 2018. p. 61-104.
12. Morawska, L. and L. Salthammer, *Indoor Environment: Airborne Particles and Settled Dust*. 2003: Wiley-VCH, Weinheim.
13. Rudel, R.A. and L.J. Perovich, *Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air*. Atmospheric Environment, 2009. **43**(1): p. 170-181.
14. Pope, C., et al., *Particulate Air Pollution as a Predictor of Mortality in a Prospective Study of U.S. Adults*. Vol. 151. 1995. 669-74.
15. Bi, C., et al., *Phthalates and organophosphates in settled dust and HVAC filter dust of U.S. low-income homes: Association with season, building characteristics, and childhood asthma*. Environment International, 2018. **121**: p. 916-930.
16. Simpson, A., et al., *Variability of house-dust-mite allergen levels within carpets*. Allergy, 1998. **53**(6): p. 602-607.
17. Seifert, B., *Die Untersuchung von Hausstaub im Hinblick auf Expositionsabschätzungen*. Bundesgesundheitsblatt, 1998. **41**(9): p. 383-391.
18. Mesquita, S.R., et al., *Toxic assessment of urban atmospheric particle-bound PAHs: Relevance of composition and particle size in Barcelona (Spain)*. Environmental Pollution, 2014. **184**: p. 555-562.
19. van Drooge, B.L., et al., *Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic pollutants in the air particles of subway stations in Barcelona*. Science of The Total Environment, 2018. **642**: p. 148-154.
20. Dergham, M., et al., *Prooxidant and Proinflammatory Potency of Air Pollution Particulate Matter (PM_{2.5-0.3}) Produced in Rural, Urban, or Industrial Surroundings in*

- Human Bronchial Epithelial Cells (BEAS-2B)*. Chemical Research in Toxicology, 2012. **25**(4): p. 904-919.
21. de Kok, T.M.C.M., et al., *Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: A review of recent studies*. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2006. **613**(2): p. 103-122.
 22. Lu, Y., X. Wang, and Y. Zhang. *The Influence of Particle Size Distribution on DEHP Concentrations*. 2014. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
 23. Benning, J.L., et al., *Characterizing Gas-Particle Interactions of Phthalate Plasticizer Emitted from Vinyl Flooring*. Environmental Science & Technology, 2013. **47**(6): p. 2696-2703.
 24. Walker, G., et al., *Biocides in house dust - Results of a representative monitoring*. Vol. 59. 1999. 33-41.
 25. Lewis, R.G., et al., *Distribution of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust as a function of particle size*. Environmental health perspectives, 1999. **107**(9): p. 721-726.
 26. Gustafsson, Å., et al., *Isolation and characterization of a respirable particle fraction from residential house-dust*. Environmental Research, 2018. **161**: p. 284-290.
 27. Król, S., B. Zabiegała, and J. Namieśnik, *PBDEs in environmental samples: Sampling and analysis*. Talanta, 2012. **93**: p. 1-17.
 28. Tobiszewski, M. and J. Namieśnik, *PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources*. Environmental Pollution, 2012. **162**: p. 110-119.
 29. Galarneau, E., *Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment*. Atmospheric Environment, 2008. **42**(35): p. 8139-8149.
 30. Yu, Y.-X., et al., *Concentrations and seasonal variations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in in- and out-house dust and human daily intake via dust ingestion corrected with bioaccessibility of PBDEs*. Environment International, 2012. **42**: p. 124-131.
 31. Esen, F., Y. Tasdemir, and N. Vardar, *Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey*. Atmospheric Research, 2008. **88**(3): p. 243-255.
 32. Fournier, K., P. Glorennec, and N. Bonvallot, *An exposure-based framework for grouping pollutants for a cumulative risk assessment approach: Case study of indoor semi-volatile organic compounds*. Environmental Research, 2014. **130**: p. 20-28.
 33. Weschler, C.J., *Changes in indoor pollutants since the 1950s*. Atmospheric Environment, 2009. **43**(1): p. 153-169.
 34. Ionas, A.C. and A. Covaci, *Simplifying multi-residue analysis of flame retardants in indoor dust*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2013. **93**(10): p. 1074-1083.
 35. Mercier, F., et al., *A multi-residue method for the simultaneous analysis in indoor dust of several classes of semi-volatile organic compounds by pressurized liquid extraction and gas chromatography/tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2014. **1336**: p. 101-111.
 36. IARC, W., *Report of the Advisory Group to Recommend Priorities for IARC Monographs during 2015-2019*, in *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. . 2014, World Health Organization, International Agency for Research on Cancer: Lyon.
 37. Bonvallot, N., et al., *Health ranking of ingested semi-volatile organic compounds in house dust: an application to France*. Indoor Air, 2010. **20**(6): p. 458-472.
 38. Weschler, C.J. and W.W. Nazaroff, *Semivolatile organic compounds in indoor environments*. Atmospheric Environment, 2008. **42**(40): p. 9018-9040.

39. Dodson, R.E., et al., *Semivolatile organic compounds in homes: strategies for efficient and systematic exposure measurement based on empirical and theoretical factors*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(1): p. 113-122.
40. Weschler, C.J. and W.W. Nazaroff, *SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors*. Atmospheric Environment, 2010. **44**(30): p. 3609-3620.
41. Odabasi, M., E. Cetin, and A. Sofuoglu, *Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere*. Atmospheric Environment, 2006. **40**(34): p. 6615-6625.
42. Pantelaki, I. and D. Voutsas, *Organophosphate flame retardants (OPFRs): A review on analytical methods and occurrence in wastewater and aquatic environment*. Science of The Total Environment, 2019. **649**: p. 247-263.
43. Wang, Q., et al., *Determination and prediction of octanol-air partition coefficients for organophosphate flame retardants*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017. **145**: p. 283-288.
44. Xiao, H., N. Li, and F. Wania, *Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for α -, β -, and γ -Hexachlorocyclohexane*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2004. **49**(2): p. 173-185.
45. Shoeib, M. and T. Harner, *Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002. **21**(5): p. 984-990.
46. Bradley, D.C., *Molecular Weight and Volatility*. Nature, 1954. **174**(4424): p. 323-323.
47. Treu, G., et al., *The Dessau workshop on bioaccumulation: state of the art, challenges and regulatory implications*. Environmental sciences Europe, 2015. **27**(1): p. 34-34.
48. Maletić, S.P., et al., *State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques*. Journal of Hazardous Materials, 2019. **365**: p. 467-482.
49. Dudhagara, D.R., et al., *Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in historically contaminated surface sediments at Bhavnagar coast, Gujarat, India*. Environ Pollut, 2016. **213**: p. 338-346.
50. Richter, H. and J.B. Howard, *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways*. Progress in Energy and Combustion Science, 2000. **26**(4): p. 565-608.
51. Maertens, R.M., et al., *Mutagenic and Carcinogenic Hazards of Settled House Dust I: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content and Excess Lifetime Cancer Risk from Preschool Exposure*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(5): p. 1747-1753.
52. Wilson, N.K., et al., *Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home*. J Expo Anal Environ Epidemiol, 2003. **13**(3): p. 187-202.
53. Andersson, J.T. and C. Achten, *Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes*. Polycyclic aromatic compounds, 2015. **35**(2-4): p. 330-354.
54. Malins, D.C., *Aquatic toxicology: molecular, biochemical, and cellular perspectives*. 2017: CRC Press.
55. Yamato, O., I. Goto, and Y. Maede, *Hemolytic anemia in wild seaducks caused by marine oil pollution*. J Wildl Dis, 1996. **32**(2): p. 381-4.
56. Eisler, R., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates: A Synoptic Review*, in *Contaminant Hazard Reviews*. 1987: Laurel, MD.
57. Vyskocil, A. and M. Cizkova, *Nephrotoxic effects of unleaded petrol in female rats*. J Appl Toxicol, 1996. **16**(1): p. 55-6.

58. Ezejiolor, T.I., et al., *Anicteric hepatotoxicity: a potential health risk of occupational exposures in Nigerian petroleum oil refining and distribution industry*. J Occup Med Toxicol, 2014. **9**(1): p. 3.
59. Oliver, T., P. Kostecki, and E. Kalabres, *State summary of soil and ground water cleanup standards*. MA: Department of Environmental Protection, 1993: p. 48.
60. Kennish, M.J., *Practical handbook of estuarine and marine pollution*. 2017: CRC press.
61. Liu, Z. and J.C. Little, *5 - Semivolatile organic compounds (SVOCs): phthalates and flame retardants*, in *Toxicity of Building Materials*, F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, and A. Fucic, Editors. 2012, Woodhead Publishing. p. 122-137.
62. Roslev, P., et al., *Degradation of phthalate and Di-(2-Ethylhexyl)phthalate by indigenous and inoculated microorganisms in sludge-amended soil*. Applied and environmental microbiology, 1998. **64**(12): p. 4711-4719.
63. Bornehag, C.-G., et al., *Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics*. Environmental health perspectives, 2005. **113**(10): p. 1399-1404.
64. Colborn, T., F.S.v. Saal, and A.M. Soto, *Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans*. Environmental Health Perspectives, 1993. **101**(5): p. 378-384.
65. Kolarik, B., et al., *The association between phthalates in dust and allergic diseases among Bulgarian children*. Environmental health perspectives, 2008. **116**(1): p. 98-103.
66. Duty, S.M., et al., *Personal care product use predicts urinary concentrations of some phthalate monoesters*. Environ Health Perspect, 2005. **113**(11): p. 1530-5.
67. Duty, S.M., et al., *Phthalate Exposure and Human Semen Parameters*. Epidemiology, 2003. **14**(3): p. 269-277.
68. Hauser, R. and A.M. Calafat, *PHthalates AND HUMAN HEALTH*. Occupational and Environmental Medicine, 2005. **62**(11): p. 806-818.
69. Warhurst, A., *An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols*. 1995. http://www.foe.co.uk/resource/reports/ethoxylates_alkylphenols.pdf. **2**(1): p. 13.
70. White, R., et al., *Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic*. Endocrinology, 1994. **135**(1): p. 175-82.
71. Weschler, C.J., *Indoor-outdoor relationships for nonpolar organic constituents or aerosol particles*. Environmental science & technology, 1984. **18**(9): p. 648-652.
72. Rudel, R.A., et al., *Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(20): p. 4543-4553.
73. Bonefeld-Jorgensen, E.C., et al., *Endocrine-disrupting potential of bisphenol A, bisphenol A dimethacrylate, 4-n-nonylphenol, and 4-n-octylphenol in vitro: new data and a brief review*. Environ Health Perspect, 2007. **115 Suppl 1**: p. 69-76.
74. Novosad, J., et al., *Immunosuppressive effect of polycyclic aromatic hydrocarbons by induction of apoptosis of pre-B lymphocytes of bone marrow*. Acta Medica (Hradec Kralove), 2002. **45**(4): p. 123-8.
75. Thomae, T.L., et al., *The teratogenic sensitivity to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin is modified by a locus on mouse chromosome 3*. Mol Pharmacol, 2006. **69**(3): p. 770-5.
76. Jeong, H.G., et al., *Suppression of CYP1A1 expression by 4-nonylphenol in murine Hepa-1c1c7 cells*. Cancer Lett, 2001. **165**(1): p. 95-101.
77. Loganathan, S.N. and K. Kannan, *Occurrence of Bisphenol A in Indoor Dust from Two Locations in the Eastern United States and Implications for Human Exposures*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2011. **61**(1): p. 68-73.
78. Nomiri, S., et al., *A mini review of bisphenol A (BPA) effects on cancer-related cellular signaling pathways*. Environmental Science and Pollution Research, 2019. **26**(9): p. 8459-8467.

79. Ma, W.-L., B. Subedi, and K. Kannan, *The Occurrence of Bisphenol A, Phthalates, Parabens and Other Environmental Phenolic Compounds In House Dust: A Review* SI. 2015.
80. Björnsdotter, M.K., J. de Boer, and A. Ballesteros-Gómez, *Bisphenol A and replacements in thermal paper: A review*. Chemosphere, 2017. **182**: p. 691-706.
81. Wang, W., et al., *A comparative assessment of human exposure to tetrabromobisphenol A and eight bisphenols including bisphenol A via indoor dust ingestion in twelve countries*. Environ Int, 2015. **83**: p. 183-91.
82. Canadian Environmental Protection Act, C., *PROPOSED RISK MANAGEMENT APPROACH for Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene) bis (Bisphenol A) Chemical Abstract Service Registry Number (CAS RN): 80-05-7* 2008, Government of Canada.
83. Kubwabo, C., et al., *Simultaneous quantification of bisphenol A, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in indoor dust by gas chromatography-tandem mass spectrometry and a comparison between two sampling techniques*. Analytical Methods, 2016. **8**(20): p. 4093-4100.
84. FAO, W., *Joint FAO/WHO expert meeting to review toxicological and health aspects of bisphenol A : final report, including report of stakeholder meeting on bisphenol A, 1-5 November 2010, Ottawa, Canada*. 2011, World Health Organization.
85. Mileva, G., et al., *Bisphenol-A: epigenetic reprogramming and effects on reproduction and behavior*. Int J Environ Res Public Health, 2014. **11**(7): p. 7537-61.
86. Qiu, W., et al., *Actions of Bisphenol A and Bisphenol S on the Reproductive Neuroendocrine System During Early Development in Zebrafish*. Endocrinology, 2016. **157**(2): p. 636-47.
87. Guitart, R., P. Puig, and J. Gómez-Catalán, *Requirement for a standardized nomenclature criterium for PCBs: Computer-assisted assignment of correct congener denomination and numbering*. Chemosphere, 1993. **27**(8): p. 1451-1459.
88. Dai, Q., X. Min, and M. Weng, *A review of polychlorinated biphenyls (PCBs) pollution in indoor air environment*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2016. **66**(10): p. 941-950.
89. Sofuoglu, S.C., et al., *Atmospheric concentrations and potential sources of PCBs, PBDEs, and pesticides to Acadia National Park*. Environ Pollut, 2013. **177**: p. 116-24.
90. Shen, L., et al., *Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere*. Environmental Pollution, 2006. **144**(2): p. 434-444.
91. Wilson, N.K., J.C. Chuang, and C. Lyu, *Levels of persistent organic pollutants in several child day care centers*. J Expo Anal Environ Epidemiol, 2001. **11**(6): p. 449-58.
92. Brody, J.G., et al., *Environmental pollutants and breast cancer: epidemiologic studies*. Cancer, 2007. **109**(12 Suppl): p. 2667-711.
93. Arisawa, K., H. Takeda, and H. Mikasa, *Background exposure to PCDDs/PCDFs/PCBs and its potential health effects: a review of epidemiologic studies*. J Med Invest, 2005. **52**(1-2): p. 10-21.
94. van der Veen, I. and J. de Boer, *Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis*. Chemosphere, 2012. **88**(10): p. 1119-1153.
95. Horrocks, A.R., et al., *The Potential for Volatile Phosphorus-containing Flame Retardants in Textile Back-coatings*. Journal of Fire Sciences, 2007. **25**(6): p. 523-540.
96. Hou, R., Y. Xu, and Z. Wang, *Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research*. Chemosphere, 2016. **153**: p. 78-90.
97. Cristale, J., et al., *Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK)*. Environmental Pollution, 2013. **179**: p. 194-200.

98. Schreder, E.D., N. Uding, and M.J. La Guardia, *Inhalation a significant exposure route for chlorinated organophosphate flame retardants*. Chemosphere, 2016. **150**: p. 499-504.
99. Millet, M., *Chapter 20 - Home Air Quality*, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, M. de la Guardia and S. Armenta, Editors. 2016, Elsevier. p. 543-562.
100. Garcia-Jares, C., et al., *Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides*. Journal of Chromatography A, 2009. **1216**(3): p. 567-597.
101. Spengler, J.D., J.M. Samet, and J.F. McCarthy, *Indoor air quality handbook*. 2001.
102. Alavanja, M.C.R., J.A. Hoppin, and F. Kamel, *Health Effects of Chronic Pesticide Exposure: Cancer and Neurotoxicity*. Annual Review of Public Health, 2004. **25**(1): p. 155-197.
103. Mishra, A., et al., *Harmful effects of nicotine*. Indian journal of medical and paediatric oncology : official journal of Indian Society of Medical & Paediatric Oncology, 2015. **36**(1): p. 24-31.
104. Davis, R.A. and M. Curvali, *Chapter 14 - Determination of nicotine and its metabolites in biological fluids: in vivo studies*, in *Analytical Determination of Nicotine and Related Compounds and their Metabolites*, J.W. Gorrod and P. Jacob, Editors. 1999, Elsevier Science: Amsterdam. p. 583-643.
105. Izawa, K., et al., *4.16 - Human-Environment Interactions – Taste*, in *Comprehensive Natural Products II*, H.-W. Liu and L. Mander, Editors. 2010, Elsevier: Oxford. p. 631-671.
106. Kim, S., et al., *Measurement of nicotine in household dust*. Environmental Research, 2008. **108**(3): p. 289-293.
107. Wallbank, L.A., R. MacKenzie, and P.J. Beggs, *Environmental impacts of tobacco product waste: International and Australian policy responses*. Ambio, 2017. **46**(3): p. 361-370.
108. Kim, S., et al., *shiver*. Environmental Research, 2008. **108**(3): p. 289-293.
109. Shiverick, K.T., *Chapter 25 - Cigarette Smoking and Reproductive and Developmental Toxicity*, in *Reproductive and Developmental Toxicology (Second Edition)*, R.C. Gupta, Editor. 2017, Academic Press. p. 447-463.
110. Chuang, J., P. Callahan, S. Gordon, N. Wilson, AND R. Lewis., *METHODOLOGY FOR DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS AND OTHER SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN HOUSE DUST*, in *EPA/600/A-93/129 (NTIS PB93204105)*, US-EPA, Editor. 1993: Washington, D.C.
111. Whitehead, T., et al., *Is House-Dust Nicotine a Good Surrogate for Household Smoking?* American Journal of Epidemiology, 2009. **169**(9): p. 1113-1123.
112. Ramírez, N., et al., *Determination of nicotine and N-nitrosamines in house dust by pressurized liquid extraction and comprehensive gas chromatography—Nitrogen chemiluminescence detection*. Journal of Chromatography A, 2012. **1219**: p. 180-187.
113. Benowitz, N.L. and P. Jacob, 3rd, *Daily intake of nicotine during cigarette smoking*. Clin Pharmacol Ther, 1984. **35**(4): p. 499-504.
114. van Drooge, B.L., et al., *Influence of electronic cigarette vaping on the composition of indoor organic pollutants, particles, and exhaled breath of bystanders*. Environmental Science and Pollution Research, 2019. **26**(5): p. 4654-4666.
115. Butte, W. and B. Heinzow, *Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination*. Rev Environ Contam Toxicol, 2002. **175**: p. 1-46.
116. Obendorf, S.K., et al., *Distribution of Pesticide Residues Within Homes in Central New York State*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2006. **50**(1): p. 31-44.

117. ASTM-D-5438-94 *Standard practice for collection of floor dust for chemical analysis*, in *Annual Book of ASTM Standards*. 1994, American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA.
118. International, A., *ASTM D5438-17*, in *Standard Practice for Collection of Floor Dust for Chemical Analysis*. 2017: West Conshohocken, PA.
119. Wang, J., et al., *Brominated flame retardants in house dust from e-waste recycling and urban areas in South China: Implications on human exposure*. *Environment International*, 2010. **36**(6): p. 535-541.
120. Cettier, J., et al., *Efficiency of wipe sampling on hard surfaces for pesticides and PCB residues in dust*. *Science of The Total Environment*, 2015. **505**: p. 11-21.
121. Ness, S.A., *Surface and dermal monitoring for toxic exposures*. 1994: New York (N.Y.) : Van Nostrand Reinhold.
122. Franco, C.F.J., et al., *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Rio de Janeiro and Niterói, Brazil: Particle size distribution, sources and cancer risk assessment*. *Science of The Total Environment*, 2017. **599-600**: p. 305-313.
123. Mannino, M.R. and S. Orecchio, *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo (Italy) area: Extraction, GC-MS analysis, distribution and sources*. *Atmospheric Environment*, 2008. **42**(8): p. 1801-1817.
124. Gevao, B., et al., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor Air and Dust in Kuwait: Implications for Sources and Nondietary Human Exposure*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007. **53**(4): p. 503-512.
125. Anh, H.Q., et al., *Screening analysis of organic micro-pollutants in road dusts from some areas in northern Vietnam: A preliminary investigation on contamination status, potential sources, human exposure, and ecological risk*. *Chemosphere*, 2019. **224**: p. 428-436.
126. Wang, X., et al., *Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and legacy and current pesticides in indoor environment in Australia – occurrence, sources and exposure risks*. *Science of The Total Environment*, 2019. **693**: p. 133588.
127. Peng, H., et al., *PAHs in indoor dust samples in Shanghai's universities: levels, sources and human exposure*. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012. **34**(5): p. 587-596.
128. Wang, W., et al., *Risk assessments of PAHs and Hg exposure via settled house dust and street dust, linking with their correlations in human hair*. *Journal of Hazardous Materials*, 2013. **263**: p. 627-637.
129. Cappelletti, N., et al., *Urban geochemistry and potential human health risks in the Metropolitan Area of Buenos Aires: PAHs and PCBs in soil, street dust, and bulk deposition*. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019. **41**(2): p. 699-713.
130. Bandowe, B.A.M. and M.A. Nkansah, *Occurrence, distribution and health risk from polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated-PAHs and azaarenes) in street dust from a major West African Metropolis*. *Science of The Total Environment*, 2016. **553**: p. 439-449.
131. Amjadian, K., et al., *Contamination, health risk, mineralogical and morphological status of street dusts- case study: Erbil metropolis, Kurdistan Region-Iraq*. *Environmental Pollution*, 2018. **243**: p. 1568-1578.
132. Kumar, S., S. Negi, and P. Maiti, *Biological and analytical techniques used for detection of polyaromatic hydrocarbons*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017. **24**(33): p. 25810-25827.
133. Rascón, A.J., A. Azzouz, and E. Ballesteros, *Use of semi-automated continuous solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in alcoholic and non-alcoholic drinks from Andalucía (Spain)*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019. **99**(3): p. 1117-1125.

134. Wan-Li, M., S. Bikram, and K. Kurunthachalam, *The Occurrence of Bisphenol A, Phthalates, Parabens and Other Environmental Phenolic Compounds in House Dust: A Review*. Current Organic Chemistry, 2014. **18**(17): p. 2182-2199.
135. Škrbić, B.D., et al., *Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure*. Journal of Hazardous Materials, 2016. **312**: p. 272-279.
136. Bergh, C., et al., *Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust – a multi-location indoor study*. Indoor Air, 2011. **21**(1): p. 67-76.
137. Orecchio, S., R. Indelicato, and S. Barreca, *The distribution of phthalate esters in indoor dust of Palermo (Italy)*. Environmental Geochemistry and Health, 2013. **35**(5): p. 613-624.
138. Fromme, H., et al., *Phthalates in German daycare centers: Occurrence in air and dust and the excretion of their metabolites by children (LUPE 3)*. Environment International, 2013. **61**: p. 64-72.
139. Del Carlo, M., et al., *Determination of phthalate esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry*. Food Chemistry, 2008. **111**(3): p. 771-777.
140. Liu, H.-C., et al., *Analysis of trace contamination of phthalate esters in ultrapure water using a modified solid-phase extraction procedure and automated thermal desorption–gas chromatography/mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2008. **1188**(2): p. 286-294.
141. Mortensen, G.K., et al., *Determination of phthalate monoesters in human milk, consumer milk, and infant formula by tandem mass spectrometry (LC–MS–MS)*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005. **382**(4): p. 1084-1092.
142. Cariou, R., et al., *Measurement of phthalates diesters in food using gas chromatography–tandem mass spectrometry*. Food Chemistry, 2016. **196**: p. 211-219.
143. Kanazawa, A., et al., *Association between indoor exposure to semi-volatile organic compounds and building-related symptoms among the occupants of residential dwellings*. Indoor Air, 2010. **20**(1): p. 72-84.
144. Shao, B., et al., *Determination of alkylphenol and bisphenol A in beverages using liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry*. Analytica Chimica Acta, 2005. **530**(2): p. 245-252.
145. Caballero-Casero, N., L. Lunar, and S. Rubio, *Analytical methods for the determination of mixtures of bisphenols and derivatives in human and environmental exposure sources and biological fluids. A review*. Analytica Chimica Acta, 2016. **908**: p. 22-53.
146. Harrad, S., et al., *Polychlorinated biphenyls in domestic dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States: Implications for human exposure*. Chemosphere, 2009. **76**(2): p. 232-238.
147. Tan, J., et al., *Selected organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in house dust in Singapore*. Chemosphere, 2007. **68**(9): p. 1675-1682.
148. Abb, M., et al., *Analysis of pesticides and PCBs in waste wood and house dust*. Chemosphere, 2010. **81**(4): p. 488-493.
149. Stoyanova, Y., A. Dimitrova, and A. Tachev, *Distribution and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soils of Sofia City*. 2013.
150. Van den Eede, N., et al., *Analytical developments and preliminary assessment of human exposure to organophosphate flame retardants from indoor dust*. Environment International, 2011. **37**(2): p. 454-461.
151. Kademoglou, K., et al., *Legacy and alternative flame retardants in Norwegian and UK indoor environment: Implications of human exposure via dust ingestion*. Environment International, 2017. **102**: p. 48-56.

152. Cristale, J., et al., *Occurrence and sources of brominated and organophosphorus flame retardants in dust from different indoor environments in Barcelona, Spain*. Environmental Research, 2016. **149**: p. 66-76.
153. Xu, F., et al., *Comprehensive Study of Human External Exposure to Organophosphate Flame Retardants via Air, Dust, and Hand Wipes: The Importance of Sampling and Assessment Strategy*. Environmental Science & Technology, 2016. **50**(14): p. 7752-7760.
154. Dirtu, A.C., et al., *Country specific comparison for profile of chlorinated, brominated and phosphate organic contaminants in indoor dust. Case study for Eastern Romania, 2010*. Environment International, 2012. **49**: p. 1-8.
155. Cristale, J. and S. Lacorte, *Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust*. Journal of Chromatography A, 2013. **1305**: p. 267-275.
156. Dalvie, M.A., et al., *Environmental monitoring of pesticide residues from farms at a neighbouring primary and pre-school in the Western Cape in South Africa*. Science of The Total Environment, 2014. **466-467**: p. 1078-1084.
157. Yang, Z.Z., et al., *Distribution and characterization of higher chlorinated benzenes in outdoor dust collected from a fast developing city in North China*. Bull Environ Contam Toxicol, 2011. **86**(1): p. 38-42.
158. Harnly, M., et al., *Pesticides in Dust from Homes in an Agricultural Area*. Environ Sci Technol, 2009. **43**.
159. Ouyang, H., et al., *Organochlorine pesticides in the dust fall around Lake Chaohu, the fifth largest lake in China*. Vol. 186. 2013.
160. Škrbić, B.D. and V. Marinković, *Occurrence, seasonal variety of organochlorine compounds in street dust of Novi Sad, Serbia, and its implication for risk assessment*. Science of The Total Environment, 2019. **662**: p. 895-902.
161. Škrbić, B.D., et al., *Seasonal variation and health risk assessment of organochlorine compounds in urban soils of Novi Sad, Serbia*. Chemosphere, 2017. **181**: p. 101-110.
162. Colt, J.S., et al., *Comparison of pesticide levels in carpet dust and self-reported pest treatment practices in four US sites*. J Expo Anal Environ Epidemiol, 2004. **14**.
163. Bräuner, E.V., et al., *Occurrence of organochlorine pesticides in indoor dust*. Journal of Environmental Monitoring, 2011. **13**(3): p. 522-526.
164. Quirós-Alcalá, L., et al., *Pesticides in house dust from urban and farmworker households in California: an observational measurement study*. Environmental Health, 2011. **10**(1): p. 19.
165. Rothlein, J., et al., *Organophosphate pesticide exposure and neurobehavioral performance in agricultural and non-agricultural Hispanic workers*. Environmental health perspectives, 2006. **114**.
166. Curl, C.L., et al., *Evaluation of take-home organophosphorus pesticide exposure among agricultural workers and their children*. Environmental health perspectives, 2002. **110**.
167. Balayiannis, G.P., M. Anastassiadis, and H. Anagnostopoulos, *Endosulfan in Wind-Transported African Dust Depositions in Crete*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009. **83**(6): p. 780.
168. Dirtu, A.C. and A. Covaci, *Estimation of Daily Intake of Organohalogenated Contaminants from Food Consumption and Indoor Dust Ingestion in Romania*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(16): p. 6297-6304.
169. Hein, H.O., et al., *Indoor Dust Exposure: An Unnoticed Aspect of Involuntary Smoking*. Archives of Environmental Health: An International Journal, 1991. **46**(2): p. 98-101.
170. Matt, G.E., et al., *Households contaminated by environmental tobacco smoke: sources of infant exposures*. Tobacco control, 2004. **13**(1): p. 29-37.

171. Salthammer, T., et al., *Assessing Human Exposure to Organic Pollutants in the Indoor Environment*. Angewandte Chemie International Edition, 2018. **57**(38): p. 12228-12263.
172. Wild, C.P., *Complementing the genome with an "exposome": the outstanding challenge of environmental exposure measurement in molecular epidemiology*. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev, 2005. **14**(8): p. 1847-50.
173. Langmuir, I., *THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM*. Journal of the American Chemical Society, 1918. **40**(9): p. 1361-1403.
174. Weschler, C.J. and W.W. Nazaroff, *SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways*. Indoor Air, 2012. **22**(5): p. 356-377.
175. WHO, *Guidelines for concentration and exposure-response measurement of fine and ultra fine particulate matter for use in epidemiological studies*, ed. L.M. Dietrich Schwela, Dimitrios Kotzias. 2002: World Health Organization.
176. Kim, S.-K., K.-S. Kim, and H.H. Sang, *Overview on relative importance of house dust ingestion in human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): International comparison and Korea as a case*. Science of The Total Environment, 2016. **571**: p. 82-91.
177. Wu, N., et al., *Human Exposure to PBDEs: Associations of PBDE Body Burdens with Food Consumption and House Dust Concentrations*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(5): p. 1584-1589.
178. Wormuth, M., et al., *What Are the Sources of Exposure to Eight Frequently Used Phthalic Acid Esters in Europeans?* Risk Analysis, 2006. **26**(3): p. 803-824.
179. Lewis, R.G., R.C. Fortmann, and D.E. Camann, *Evaluation of methods for monitoring the potential exposure of small children to pesticides in the residential environment*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1994. **26**(1): p. 37-46.
180. M Maertens, R., et al., *Mutagenic and Carcinogenic Hazards of Settled House Dust I: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content and Excess Lifetime Cancer Risk from Preschool Exposure*. Vol. 42. 2008. 1747-53.
181. von Lindern, I., et al., *Estimating Children's Soil/Dust Ingestion Rates through Retrospective Analyses of Blood Lead Biomonitoring from the Bunker Hill Superfund Site in Idaho*. Environmental health perspectives, 2016. **124**(9): p. 1462-1470.
182. Kademoglou, K., A.C. Williams, and C.D. Collins, *Bioaccessibility of PBDEs present in indoor dust: A novel dialysis membrane method with a Tenax TA® absorption sink*. Science of The Total Environment, 2018. **621**: p. 1-8.
183. Stubenrauch, S.H., R; Doetsch, P; Grünhoff, D, *Vorschläge zur Charakterisierung und Quantifizierung pfadübergreifender Schadstoffexpositionen*. Zeitschrift für Umweltchemie & Ökotoxikologie, 1999(11): p. 219–226.
184. Whitehead, T., et al., *Estimating exposures to indoor contaminants using residential dust*. J Expos Sci Environ Epidemiol, 2011. **21**(6): p. 549-564.
185. National Research Council Committee on the Health Risks of, P., in *Phthalates and Cumulative Risk Assessment: The Tasks Ahead*. 2008, National Academies Press (US) Copyright 2008 by the National Academy of Sciences. All rights reserved.: Washington (DC).
186. Weschler, C.J., T. Salthammer, and H. Fromme, *Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments*. Atmospheric Environment, 2008. **42**(7): p. 1449-1460.
187. Liou, P.J., E. Pellizzari, and D. Prezant, *The World Trade Center Aftermath and Its Effects on Health: Understanding and Learning Through Human-Exposure Science*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(22): p. 6876-6885.
188. Barr, D.B., *Human exposure science: a field of growing importance*. Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, 2006. **16**(6): p. 473-473.
189. *Trace Elements in the Environment – Law, Regulations, Monitoring and Biomonitoring Methods*, in *Recent Advances in Trace Elements*.

190. Ewers, U., et al., *Reference values and human biological monitoring values for environmental toxins - Report on the work and recommendations of the Commission on Human Biological Monitoring of the German Federal Environmental Agency*. Vol. 72. 1999. 255-60.
191. Li, J., et al., *Implementation of USEPA RfD and SFO for improved risk assessment of organophosphate esters (organophosphate flame retardants and plasticizers)*. *Environment International*, 2018. **114**: p. 21-26.
192. Škrbić, B., et al., *Seasonal occurrence and cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust from the Novi Sad city, Serbia*. *Science of The Total Environment*, 2019. **647**: p. 191-203.
193. Lu, X., et al., *Assessment of metals pollution and health risk in dust from nursery schools in Xi'an, China*. *Environmental Research*, 2014. **128**: p. 27-34.
194. Wang, W., et al., *Risk assessment of bioaccessible organochlorine pesticides exposure via indoor and outdoor dust*. *Atmospheric Environment*, 2013. **77**: p. 525-533.
195. Raftopoulos, M., *Contemporary debates on social-environmental conflicts, extractivism and human rights in Latin America*. *The International Journal of Human Rights*, 2017. **21**(4): p. 387-404.
196. Martinez-Alier, J. and M. Walter, *Social Metabolism and Conflicts over Extractivism, in Environmental Governance in Latin America*, F. de Castro, B. Hogenboom, and M. Baud, Editors. 2016, Palgrave Macmillan UK: London. p. 58-85.
197. Trett, M.W., *Introduction*, in *The Fate and Effects of Oil in Freshwater*, J. Green and M.W. Trett, Editors. 1989, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 1-10.
198. Omidvarborna, H., M. Baawain, and A. Al-Mamun, *Ambient air quality and exposure assessment study of the Gulf Cooperation Council countries: A critical review*. *Science of The Total Environment*, 2018. **636**: p. 437-448.
199. Schrecker, T., A.-E. Birn, and M. Aguilera, *How extractive industries affect health: Political economy underpinnings and pathways*. *Health & Place*, 2018. **52**: p. 135-147.
200. Amelia, F., *Natural Resources by Numbers*. *Environment and Society*, 2017. **8**(1): p. 125-143.
201. Martin Beristain, C., Paez, Dario, Fernandez, Itziar., *Las palabras de la selva: estudio psicosocial del impacto de las explotaciones petroleras de Texaco en las comunidades amazónicas de Ecuador*. 2009, Bilbao: Hegoa. 232.
202. Quirós-Alcalá, L., et al., *Pesticides in house dust from urban and farmworker households in California: an observational measurement study*. *Environmental Health*, 2011. **10**: p. 19-19.
203. Corral Cordero, F., et al., *Trends in cancer incidence and mortality over three decades in Quito - Ecuador*. *Colombia medica (Cali, Colombia)*, 2018. **49**(1): p. 35-41.
204. Forman D, B.F., Brewster DH, Gombe Mbalawa C, Kohler B, Piñeros M, Steliarova-Foucher E, Swaminathan R and Ferlay J, editors, *Cancer Incidence in Five Continents, Vol. X*. 2014, International Agency for Research on Cancer. : IARC Scientific Publication No. 164. Lyon.
205. Butte, W. and B. Heinzow, *Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination*. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2002. **175**.
206. Patel, S. and B.R. Meher, *A review on emerging frontiers of house dust mite and cockroach allergy research*. *Allergologia et Immunopathologia*, 2016. **44**(6): p. 580-593.
207. Velázquez-Gómez, M., E. Hurtado-Fernández, and S. Lacorte, *Differential occurrence, profiles and uptake of dust contaminants in the Barcelona urban area*. *Science of The Total Environment*, 2019. **648**: p. 1354-1370.
208. Velázquez-Gómez, M., E. Hurtado-Fernández, and S. Lacorte, *Comprehensive method for the analysis of multi-class organic micropollutants in indoor dust*. *Science of The Total Environment*, 2018. **635**: p. 1484-1494.

209. Wang, X.S., M.Q. Chen, and X. Zheng, *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Xuzhou urban street dust: concentration and sources*. Environmental Earth Sciences, 2017. **76**(16): p. 576.
210. Agency, U.S.E.P., *U.S. EPA. Supplemental Guidance for Assessing Susceptibility from Early-Life Exposure to Carcinogens*. 2005: Washington, DC.
211. Bulejko, P., et al., *Levels, sources, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brno, Czech Republic: a 5-year study*. Environmental Science and Pollution Research, 2016. **23**(20): p. 20462-20473.
212. Ma, Y. and S. Harrad, *Spatiotemporal analysis and human exposure assessment on polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air, settled house dust, and diet: A review*. Environment International, 2015. **84**: p. 7-16.
213. US-EPA, *Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites*. 2001, OSWER. p. 4-24.
214. Raffy, G., et al., *Oral bioaccessibility of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in settled dust: A review of measurement methods, data and influencing factors*. Journal of Hazardous Materials, 2018. **352**: p. 215-227.
215. Wang, D.-G., et al., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Street Dust and Surface Soil: Comparisons of Concentration, Profile, and Source*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2009. **56**(2): p. 173-180.
216. Maliszewska-Kordybach, B., *Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination*. Applied Geochemistry, 1996. **11**(1): p. 121-127.
217. Lighty, J.S., J.M. Veranth, and A.F. Sarofim, *Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2000. **50**(9): p. 1565-1618.
218. He, J., et al., *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with fine particulate matters in Nanjing, China: Distributions, sources and meteorological influences*. Atmospheric Environment, 2014. **89**: p. 207-215.
219. Zhang, W., et al., *Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall*. Environmental Pollution, 2008. **153**(3): p. 594-601.
220. Saeedi, M., L.Y. Li, and M. Salmanzadeh, *Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: Pollution and ecological risk assessment in street dust of Tehran*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **227-228**: p. 9-17.
221. (WHO), W.H.O., *Water Quality: Guidelines, Standards and Health*, J.B. Lorna Fewtrell, Editor. 2001, IWA Publishing: London, UK.
222. Kelly, C.C., NC, *The myth of 10⁻⁶ as a definition of acceptable risk*. EPA Watch, 1994. **17**(3): p. 4-8.
223. Cotruvo, J.A., *Drinking water standards and risk assessment*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1988. **8**(3): p. 288-299.
224. Roberts, J.W., et al., *Monitoring and reducing exposure of infants to pollutants in house dust*. Rev Environ Contam Toxicol, 2009. **201**.
225. Wilson, R., et al., *Revisiting Dust and Soil Ingestion Rates Based on Hand-to-Mouth Transfer*. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2013. **19**(1): p. 158-188.
226. Fenske, R.A., et al., *Children's exposure to chlorpyrifos and parathion in an agricultural community in central Washington State*. Environmental health perspectives, 2002. **110**.
227. Walker, G.H., O.; Hoffmann, W.; and W. Butte, *Biozide im Hausstaub*. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 1999. **59**: p. 33-41.

228. Martínez-Salinas, R.I., et al., *Assessment of the Levels of DDT and its Metabolites in Soil and Dust Samples from Chiapas, Mexico*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2011. **86**(1): p. 33-37.
229. Smith, M., et al., *Seasonal and occupational trends of five organophosphate pesticides in house dust*. Vol. 27. 2016.
230. Christia, C., et al., *Occurrence of legacy and alternative plasticizers in indoor dust from various EU countries and implications for human exposure via dust ingestion and dermal absorption*. Environmental Research, 2019. **171**: p. 204-212.
231. Lucattini, L., et al., *A review of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the indoor environment: occurrence in consumer products, indoor air and dust*. Chemosphere, 2018. **201**: p. 466-482.
232. Whitehead, T.P., et al., *Tobacco Alkaloids and Tobacco-Specific Nitrosamines in Dust from Homes of Smokeless Tobacco Users, Active Smokers, and Nontobacco Users*. Chemical Research in Toxicology, 2015. **28**(5): p. 1007-1014.
233. Fontana, A.R., et al., *Determination of polybrominated diphenyl ethers in water and soil samples by cloud point extraction-ultrasound-assisted back-extraction-gas chromatography–mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2009. **1216**(20): p. 4339-4346.
234. Nisbet, I.C.T. and P.K. LaGoy, *Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992. **16**(3): p. 290-300.
235. Kubwabo, C., et al., *Analysis of selected phthalates in Canadian indoor dust collected using household vacuum and standardized sampling techniques*. Indoor Air, 2013. **23**(6): p. 506-514.
236. Larsson, K., et al., *Phthalates, non-phthalate plasticizers and bisphenols in Swedish preschool dust in relation to children's exposure*. Environment International, 2017. **102**: p. 114-124.
237. Van den Eede, N., et al., *Multi-residue method for the determination of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust*. Talanta, 2012. **89**: p. 292-300.
238. Dąbrowski, Ł., *Review of use of keepers in solvent evaporation procedure during the environmental sample analysis of some organic pollutants*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2016. **80**: p. 507-516.
239. Deziel, N.C., et al., *Comparison of wipe materials and wetting agents for pesticide residue collection from hard surfaces*. Science of The Total Environment, 2011. **409**(20): p. 4442-4448.
240. Harrad, S. and M.A.-E. Abdallah, *Brominated flame retardants in dust from UK cars – Within-vehicle spatial variability, evidence for degradation and exposure implications*. Chemosphere, 2011. **82**(9): p. 1240-1245.
241. Harrad, S., M.A.-E. Abdallah, and A. Covaci, *Causes of variability in concentrations and diastereomer patterns of hexabromocyclododecanes in indoor dust*. Environment International, 2009. **35**(3): p. 573-579.
242. Lau, T.K., W. Chu, and N. Graham, *The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: A photolysis and product study*. Chemosphere, 2005. **60**(8): p. 1045-1053.
243. Staples, C.A., et al., *The environmental fate of phthalate esters: A literature review*. Chemosphere, 1997. **35**(4): p. 667-749.
244. Polyakova, L.P., T.V. Melnikova, and N.N. Lukyanova, *A study of the ionizing radiation impact on lindane and the active substance of «hexachlorane dust» chemical*. Izvestiya Wysshikh Uchebnykh Zawedeniy, Yadernaya Energetika, 2017(1): p. 107-115.
245. Birke, V., J. Mattik, and D. Runne, *Mechanochemical reductive dehalogenation of hazardous polyhalogenated contaminants*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(16-17): p. 5111-5116.

246. Wang, W., et al., *Synthetic Phenolic Antioxidants and Their Metabolites in Indoor Dust from Homes and Microenvironments*. Environmental Science & Technology, 2016. **50**(1): p. 428-434.
247. Starr, J., et al., *Pyrethroid pesticides and their metabolites in vacuum cleaner dust collected from homes and day-care centers*. Environmental Research, 2008. **108**(3): p. 271-279.
248. Acosta-Martínez, V. and T.M. Zobeck, *Enzyme Activities and Arylsulfatase Protein Content of Dust and the Soil Source Trade names and company names are included for the benefit of the reader and do not infer any endorsement or preferential treatment of the product by USDA-ARS*. Journal of Environmental Quality, 2004. **33**(5): p. 1653-1661.
249. Johnsen, A.R., et al., *Microbial degradation of street dust polycyclic aromatic hydrocarbons in microcosms simulating diffuse pollution of urban soil*. Environmental Microbiology, 2006. **8**(3): p. 535-545.
250. Kefeni, K.K. and J.O. Okonkwo, *Distribution of polybrominated diphenyl ethers and dust particle size fractions adherent to skin in indoor dust, Pretoria, South Africa*. Environmental Science and Pollution Research, 2014. **21**(6): p. 4376-4386.
251. Cao, Z., et al., *Distribution Patterns of Brominated, Chlorinated, and Phosphorus Flame Retardants with Particle Size in Indoor and Outdoor Dust and Implications for Human Exposure*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(15): p. 8839-8846.
252. Clayton, C.A., et al., *Particle Total Exposure Assessment Methodology (PTEAM) study: distributions of aerosol and elemental concentrations in personal, indoor, and outdoor air samples in a southern California community*. J Expo Anal Environ Epidemiol, 1993. **3**(2): p. 227-50.
253. Pacitto, A., et al., *Particle-related exposure, dose and lung cancer risk of primary school children in two European countries*. Science of The Total Environment, 2018. **616-617**: p. 720-729.
254. Wang, C.F., et al., *Characteristics of road dust from different sampling sites in northern Taiwan*. J Air Waste Manag Assoc, 2005. **55**(8): p. 1236-44.
255. Hernandez Jerez, A., F. Gil, and M. Lacasaña, *Toxicological interactions of pesticide mixtures: an update*. Archives of Toxicology, 2017. **91**: p. 1-13.
256. Gligorovski, S. and J.P.D. Abbatt, *An indoor chemical cocktail*. Science, 2018. **359**(6376): p. 632.
257. Kadokami, K., et al., *Novel gas chromatography–mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants*. Journal of Chromatography A, 2005. **1089**(1): p. 219-226.
258. Doke, S.K. and S.C. Dhawale, *Alternatives to animal testing: A review*. Saudi Pharmaceutical Journal, 2015. **23**(3): p. 223-229.
259. Akhtar, A., *The Flaws and Human Harms of Animal Experimentation*. Cambridge Quarterly of Healthcare Ethics, 2015. **24**(4): p. 407-419.
260. Delgado-Moreno, L., A. Peña, and M.D. Mingorance, *Design of experiments in environmental chemistry studies: Example of the extraction of triazines from soil after olive cake amendment*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **162**(2): p. 1121-1128.
261. Barrado, E., et al., *Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation*. Water Research, 1998. **32**(10): p. 3055-3061.
262. Peña, D., *Regresión y diseño de experimentos*. El libro universitario. Manuales., ed. A. Editorial. 2002.
263. Gfrerer, M. and E. Lankmayr, *Screening, optimization and validation of microwave-assisted extraction for the determination of persistent organochlorine pesticides*. Analytica Chimica Acta, 2005. **533**(2): p. 203-211.

264. Fuentes, E., M.E. Báez, and R. Labra, *Parameters affecting microwave-assisted extraction of organophosphorus pesticides from agricultural soil*. Journal of Chromatography A, 2007. **1169**(1): p. 40-46.
265. Košler, J. and T. Magna, 15.6 - *Developments in Clean Lab Practices*, in *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, H.D. Holland and K.K. Turekian, Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 111-122.
266. Bergh, C., R. Torgrip, and C. Östman, *Simultaneous selective detection of organophosphate and phthalate esters using gas chromatography with positive ion chemical ionization tandem mass spectrometry and its application to indoor air and dust*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2010. **24**(19): p. 2859-2867.
267. Fernández-González, V., et al., *Reliable, rapid and simple method for the analysis of phthalates in sediments by ultrasonic solvent extraction followed by head space-solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry determination*. Talanta, 2017. **162**: p. 648-653.
268. Ikononou, M.G., et al., *An interlaboratory comparison study for the determination of dialkyl phthalate esters in environmental and biological samples*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012. **31**(9): p. 1948-1956.
269. Wilczewska, K., J. Namieśnik, and A. Wasik, *Troubleshooting of the determination of bisphenol A at ultra-trace levels by liquid chromatography and tandem mass spectrometry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016. **408**(3): p. 1009-1013.
270. Salgueiro-González, N., et al., *Blank and sample handling troubleshooting in ultratrace analysis of alkylphenols and bisphenol A by liquid chromatography tandem mass spectrometry*. Talanta, 2012. **101**: p. 413-419.
271. Brandsma, S.H., et al., *Organophosphorus flame-retardant and plasticizer analysis, including recommendations from the first worldwide interlaboratory study*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2013. **43**: p. 217-228.
272. Young, D.R., R.J. Ozretich, and D.B. Chadwick. *GC/MS measurement of PAH and PCB in small-volume samples of water overlying contaminated sediment*. in *ACS National Meeting Book of Abstracts*. 2000.
273. Young, D.R., R.J. Ozretich, and D.B. Chadwick, *Small Volume Sampling and GC/MS Analysis for PAH Concentrations in Water above Contaminated Sediments*, in *Chemicals in the Environment*. 2002, American Chemical Society. p. 275-288.
274. Ballesteros-Gómez, A. and S. Rubio, *Recent Advances in Environmental Analysis*. Analytical Chemistry, 2011. **83**(12): p. 4579-4613.
275. Paniagua-González, L., et al., *Development and validation of a liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for the determination of nicotine and its metabolites in placenta and umbilical cord*. Drug Testing and Analysis, 2018. **10**(8): p. 1305-1314.
276. Wahl, J.H., C.D. Bolz, and K.L. Wahl, *Investigating Solvent Purity Utilizing Comprehensive Gas Chromatography: A Study of Acetones*. LC-GC Europe, 23(4):188-199, 2010: p. Medium: X.
277. Hunchak, K. and I.H. Suffet, *Analysis of acetone—hexane artifacts produced in the soxhlet extraction of solid environmental samples*. Journal of Chromatography A, 1987. **392**: p. 185-198.
278. De Nola, G., J. Kibby, and W. Mazurek, *Determination of ortho-cresyl phosphate isomers of tricresyl phosphate used in aircraft turbine engine oils by gas chromatography and mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2008. **1200**(2): p. 211-216.
279. Kajiwara, N., Y. Noma, and H. Takigami, *Brominated and organophosphate flame retardants in selected consumer products on the Japanese market in 2008*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **192**(3): p. 1250-1259.

280. Mizouchi, S., et al., *Exposure assessment of organophosphorus and organobromine flame retardants via indoor dust from elementary schools and domestic houses*. Chemosphere, 2015. **123**: p. 17-25.
281. Cequier, E., et al., *Occurrence of a Broad Range of Legacy and Emerging Flame Retardants in Indoor Environments in Norway*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(12): p. 6827-6835.
282. Giraudo, M., M. Douville, and M. Houde, *Chronic toxicity evaluation of the flame retardant tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP) using Daphnia magna transcriptomic response*. Chemosphere, 2015. **132**: p. 159-165.
283. de Boer, J., et al., *Flame retardants: Dust – And not food – Might be the risk*. Chemosphere, 2016. **150**: p. 461-464.
284. Harner, T., et al., *Using Passive Air Samplers To Assess Urban–Rural Trends for Persistent Organic Pollutants. 1. Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(17): p. 4474-4483.
285. Jamshidi, A., et al., *Concentrations and Chiral Signatures of Polychlorinated Biphenyls in Outdoor and Indoor Air and Soil in a Major U.K. Conurbation*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(7): p. 2153-2158.
286. Gabrio, T., et al., *PCB-blood levels in teachers, working in PCB-contaminated schools*. Chemosphere, 2000. **40**(9): p. 1055-1062.
287. Vorhees, D., *Indoor Air Quality Handbook*. Polychlorinated Biphenyls, ed. M.J.F. Spengler JMS John D. 2001, New York: McGraw-Hill.
288. Link, B., et al., *Biomonitoring of persistent organochlorine pesticides, PCDD/PCDFs and dioxin-like PCBs in blood of children from South West Germany (Baden-Wuerttemberg) from 1993 to 2003*. Chemosphere, 2005. **58**(9): p. 1185-1201.
289. Sjödin, A., et al., *Retrospective time-trend study of polybrominated diphenyl ether and polybrominated and polychlorinated biphenyl levels in human serum from the United States*. Environmental health perspectives, 2004. **112**(6): p. 654-658.
290. Liou, P.J., et al., *House dust levels of selected insecticides and a herbicide measured by the EL and LWW samplers and comparisons to hand rinses and urine metabolites*. Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, 2000. **10**(4): p. 327-340.
291. Akyüz, M. and H. Çabuk, *Gas–particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey*. Science of The Total Environment, 2010. **408**(22): p. 5550-5558.
292. Gutman, I. and S. Stankovic, *Why is phenanthrene more stable than anthracene?* Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2007. **26**: p. 111-114.
293. Clausen, P.A., et al., *Emission of Di-2-ethylhexyl Phthalate from PVC Flooring into Air and Uptake in Dust: Emission and Sorption Experiments in FLEC and CLIMPAQ*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(9): p. 2531-2537.
294. Sukiene, V., et al., *Direct and Air-Mediated Transfer of Labeled SVOCs from Indoor Sources to Dust*. Environmental Science & Technology, 2017. **51**(6): p. 3269-3277.
295. Bi, C., Y. Liang, and Y. Xu, *Fate and Transport of Phthalates in Indoor Environments and the Influence of Temperature: A Case Study in a Test House*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(16): p. 9674-9681.
296. Weschler, C.J., *Indoor/outdoor connections exemplified by processes that depend on an organic compound's saturation vapor pressure*. Atmospheric Environment, 2003. **37**(39): p. 5455-5465.
297. Guo, Z., X. Liu, K. A. Krebs, A. R. Stinson, J. A. Nardin, R. H. Pope, N. Roache, *Laboratory Study of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Contamination and Mitigation in Buildings Part 1. Emissions from Selected Primary Sources: Revision 2*. 2011, US-EPA: Washington, DC.
298. Gurunathan, S., et al., *Accumulation of chlorpyrifos on residential surfaces and toys accessible to children*. Environmental health perspectives, 1998. **106**(1): p. 9-16.

299. Harrad, S., M.A.-E. Abdallah, and T. Oluseyi, *Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in dust from cars, homes, and offices in Lagos, Nigeria*. Chemosphere, 2016. **146**: p. 346-353.
300. Wong, F., C.A. de Wit, and S.R. Newton, *Concentrations and variability of organophosphate esters, halogenated flame retardants, and polybrominated diphenyl ethers in indoor and outdoor air in Stockholm, Sweden*. Environmental Pollution, 2018. **240**: p. 514-522.
301. Hussain, K., et al., *Street dust bound PAHs, carbon and heavy metals in Guwahati city – Seasonality, toxicity and sources*. Sustainable Cities and Society, 2015. **19**: p. 17-25.
302. Huo, C.Y., et al., *Assessment of human indoor exposure to PAHs during the heating and non-heating season: Role of window films as passive air samplers*. Science of the Total Environment, 2019. **659**: p. 293-301.
303. Cao, Z., et al., *Spatial, seasonal and particle size dependent variations of PAH contamination in indoor dust and the corresponding human health risk*. Science of the Total Environment, 2019. **653**: p. 423-430.
304. Pei, J., Y. Sun, and Y. Yin, *The effect of air change rate and temperature on phthalate concentration in house dust*. Science of The Total Environment, 2018. **639**: p. 760-768.
305. Liang, Y. and Y. Xu, *Improved Method for Measuring and Characterizing Phthalate Emissions from Building Materials and Its Application to Exposure Assessment*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(8): p. 4475-4484.
306. Seifert, B., et al., *The German Environmental Survey 1990/1992 (GerES II): reference concentrations of selected environmental pollutants in blood, urine, hair, house dust, drinking water and indoor air*. J Expo Anal Environ Epidemiol, 2000. **10**(6 Pt 1): p. 552-65.
307. Laumbach, R.J., et al., *Nasal effects of a mixture of volatile organic compounds and their ozone oxidation products*. J Occup Environ Med, 2005. **47**(11): p. 1182-9.
308. Ali, N., et al., *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the settled dust of automobile workshops, health and carcinogenic risk evaluation*. Science of The Total Environment, 2017. **601-602**: p. 478-484.
309. Soltani, N., et al., *Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran*. Science of The Total Environment, 2015. **505**: p. 712-723.
310. Knafla, A., et al., *Development of a dermal cancer slope factor for benzo[a]pyrene*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2006. **45**(2): p. 159-168.
311. Škrbić, B.D., et al., *Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Novi Sad, Serbia: occurrence and cancer risk assessment*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**(19): p. 16148-16159.
312. Trasande, L., T.M. Attina, and J. Blustein, *Association Between Urinary Bisphenol A Concentration and Obesity Prevalence in Children and Adolescents* Urinary Bisphenol A Levels and Childhood Obesity. JAMA, 2012. **308**(11): p. 1113-1121.
313. Li, N., et al., *Organophosphate flame retardants and bisphenol A in children's urine in Hong Kong: has the burden been underestimated?* Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019. **183**: p. 109502.
314. Li, J., et al., *Assessing the threats of organophosphate esters (flame retardants and plasticizers) to drinking water safety based on USEPA oral reference dose (RfD) and oral cancer slope factor (SFO)*. Water Research, 2019. **154**: p. 84-93.
315. Wang, W.-X. and Q.-G. Tan, *Applications of dynamic models in predicting the bioaccumulation, transport and toxicity of trace metals in aquatic organisms*. Environmental Pollution, 2019. **252**: p. 1561-1573.
316. Thakur, A.K., *Model: Mechanistic vs Empirical*, in *New Trends in Pharmacokinetics*, A. Rescigno and A.K. Thakur, Editors. 1991, Springer US: Boston, MA. p. 41-51.

317. Molpeceres, G., et al., *Structure and infrared spectra of hydrocarbon interstellar dust analogs*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(2): p. 1352-1360.
318. do Amaral, D.F., et al., *Ecotoxicity of nanomaterials in amphibians: A critical review*. Science of The Total Environment, 2019. **686**: p. 332-344.
319. Pehnec, G. and I. Jakovljević, *Carcinogenic Potency of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Relation to the Particle Fraction Size*. Int J Environ Res Public Health, 2018. **15**(11): p. 2485.
320. Estenssoro, F., *El factor ambiental en los debates ideológicos en torno al desarrollo de América Latina*. História Unisinos, 2017. **21**: p. 13-25.
321. Whitehead, T., et al., *Estimating exposures to indoor contaminants using residential dust*. Journal Of Exposure Science And Environmental Epidemiology, 2011. **21**: p. 549.
322. Santos, B.d.S., *Toward a new common sense: law, science and politics in the paradigmatic transition*. 1995, New York: Routledge.
323. Han, X. and L.P. Naeher, *A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world*. Environment International, 2006. **32**(1): p. 106-120.
324. Domínguez-Morueco, N., et al., *Application of the Multimedia Urban Model to estimate the emissions and environmental fate of PAHs in Tarragona County, Catalonia, Spain*. Science of The Total Environment, 2016. **573**: p. 1622-1629.
325. Nadal, M., M. Schuhmacher, and J.L. Domingo, *Long-term environmental monitoring of persistent organic pollutants and metals in a chemical/petrochemical area: Human health risks*. Environmental Pollution, 2011. **159**(7): p. 1769-1777.
326. van Drooge, B.L., G. Garriga, and J.O. Grimalt, *Polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles (Pinus halepensis) along a spatial gradient between a traffic intensive urban area (Barcelona) and a nearby natural park*. Atmospheric Pollution Research, 2014. **5**(3): p. 398-403.

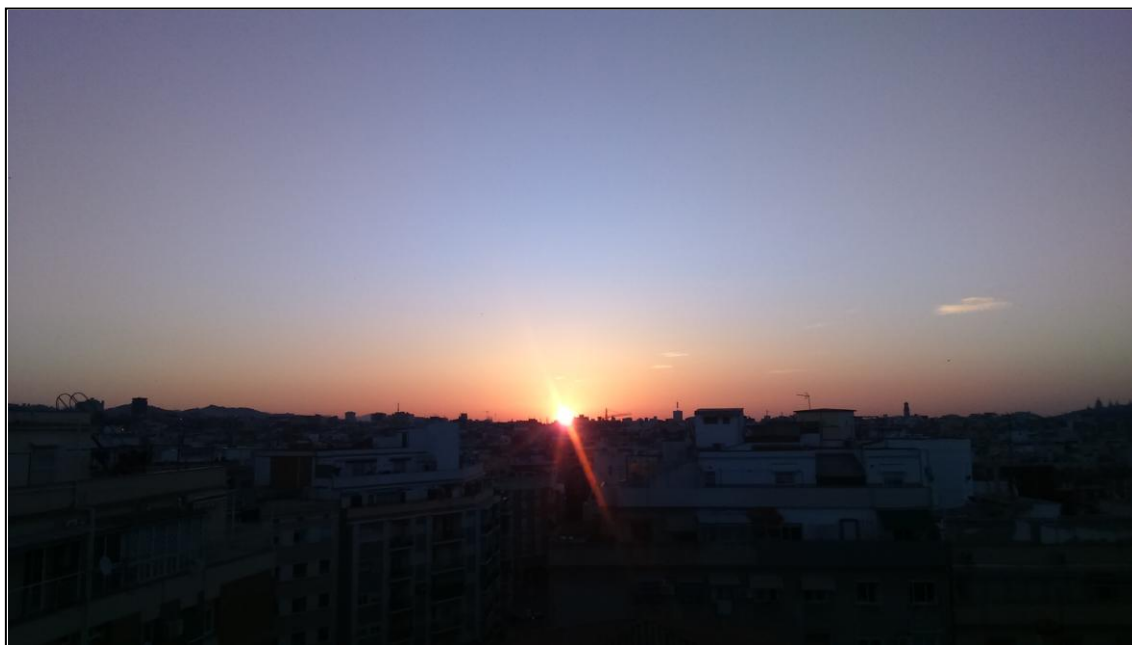


Figura 39. “Amaneceres... afortunadamente solo hay uno al día”. Un amanecer desde el barrio de La Florida, en L’Hospitalet de Llobregat. El color rojo característico de la salida y la puesta de Sol se debe a la dispersión de la luz a

través de los gases de la atmósfera, pero a veces este color se ve reforzado por la presencia de partículas en suspensión. Quizás por eso los atardeceres son tan bellos en las grandes ciudades.

ⁱ <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=13&po=8> (April, 2019)

ⁱⁱ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex:02008L0105-20130913> (April, 2019)

ⁱⁱⁱ Available in <https://www.cancilleria.gob.ec/la-gestion-de-las-sustancias-toxicas/>

^{iv} <http://www.agrocalidad.gob.ec/wp-content/uploads/pdf/Registro-Insumos-Agropecuarios/normativa/Plaguicidas-Prohibidos-Actualizado-Endosulfan.pdf>

