



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Liberación de partículas atmosféricas en escenarios industriales reales y su impacto en la exposición humana y ambiental

Casos de estudio: actividades portuarias y reciclaje
de residuos electrónicos

Maria López Olivé



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.**

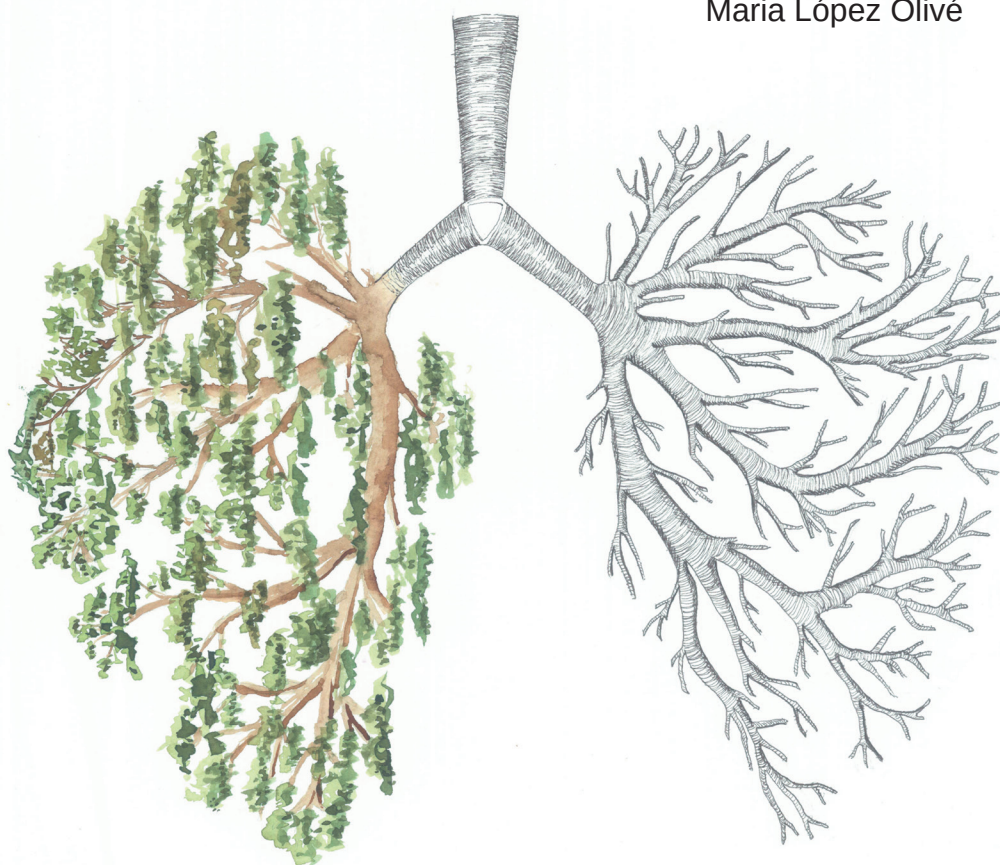
Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0. Spain License.**

Liberación de partículas atmosféricas en escenarios industriales reales y su impacto en la exposición humana y ambiental

*Casos de estudio:
actividades portuarias y reciclaje de residuos electrónicos*

Maria López Olivé



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



CSIC



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Facultat de Química, Universitat de Barcelona

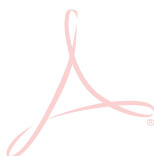
Programa de doctorat:

“Química analítica i medi ambient”

Liberación de partículas atmosféricas en escenarios industriales
reales y su impacto en la exposición humana y ambiental
Casos de estudio: actividades portuarias y reciclaje de residuos electrónicos

Maria López Olivé

Barcelona, junio 2023



Directora i Director:

Dra. María del Mar Viana Rodríguez
(IDAEA-CSIC)

Prof. Dr. Eliseo Monfort Gimeno
(ITC-UJI)

Tutor:

Prof. Alex Tarancón Sanz
(UB - Química Analítica)



CSIC

idæa^a
INSTITUTO DE DIAGNÓSTICO AMBIENTAL Y ESTUDIOS DEL AGUA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



UNIVERSITAT
JAUME I

*Al meu avi Salvador i a la meva iaia Júlia
per animar-me a continuar endavant i
valorar-me com ningú ho fa.
Us dec el meu món sencer,
us estimo.*

*“I have seen the wide wind dancing with the new day Sun
And I have seen the way that the light dances on the water when the day is done
And I have known a people who love all that grows and bring the land back to life
And I have seen them sing in the fire and hear their one soul's song”*

Peia Luzzi (fragmento de la canción *O'er the land O'er the sea*)

AGRADECIMIENTOS

Han sido tres años llenos de idas y venidas que a veces me han hecho flaquear y a veces me han hecho crecer, pero todo ha valido la pena. Ha sido un camino para aprender y no solo me refiero al campo académico, sino también un aprendizaje personal que doy gracias de poder haber experimentado. Este camino no lo podría haber hecho sin estar acompañada de muchísima gente, que a continuación voy a resumir porque tendría que necesitar unas 100 páginas más para listar a todas las personas que han estado a mi lado durante la realización de la Tesis.

En primer lugar, no podría estar más agradecida a Mar Viana por brindarme la oportunidad de realizar la Tesis con ella. Ya se lo he comentado en persona, no podría haber estado mejor guiada, gracias por dedicarme tanto tiempo, por hacer todo esto más ameno y entender mi camino con rectas, curvas, bajadas y subidas. En definitiva, me siento muy afortunada de formar parte de las Vianers.

Eliseo Monfort, muchísimas gracias por ser también mi director de la Tesis. Incluso estando a kilómetros de distancia siempre has estado cuando te he necesitado. Has sido un gran referente para mí; por tu forma de trabajar y por tu forma de ser. En especial te quiero agradecer tu dedicación plena estos últimos meses, tanto cuando he viajado a Castelló como cuando tú has venido a Barcelona, has hecho que todo esto fuese más fácil.

Cada julio, cuando realizaba el informe de seguimiento de la universidad, era consciente de todo el trabajo que había hecho durante el año y pensaba, ¿cómo lo he podido hacer todo sin darme cuenta? Pues la respuesta siempre era, gracias a la dirección que he tenido. Agradecida hasta el infinito Mar y Eliseo.

No me puedo dejar de agradecer a Ana López su implicación en esta Tesis. Ana, porque no pone en los papeles oficiales que eres mi co-directora, pero vamos, como si lo fueras. Mil gracias, desde un principio has estado para todo, me has ayudado muchísimo. Y añado un gracias a toda la gente del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) por su apoyo, en especial a Tica, Clara, Cristian y Fernando por la gran acogida cuando he ido a Castelló, por hacer más amenas las horas al sol en el puerto de Castelló, por los viajes en furgoneta, por hacer más amenas las campañas de muestreo en Mallorca y, porque no, por las cenas, las birras y las risas.

En esta Tesis se me ha brindado la oportunidad de aprender algo que no había hecho hasta ahora, análisis *in vitro* con células humanas y esto en parte ha sido gracias a Cinta Porte y a Elisabet Pérez-Albaladejo, muchísimas gracias a las dos por dedicarme tanto tiempo. En especial quiero agradecer a Eli su gran dedicación a enseñarme todos los protocolos de cultivos celulares, a estar semanas a mi lado dentro de la sala de cultivos, a estar siempre que he tenido un problema para solucionármelo. Me ha encantado conocerte, compartir momentos contigo, y aprender a tu lado.

Siguiendo en la línea del mundo de los cultivos celulares, he tenido la gran oportunidad de poder realizar una estancia en el *Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge* (Oporto, Portugal). O acolhimento foi insuperável e o aprendizado infinito. Sónia Fraga, muito obrigada por ter dedicado três semanas ao meu aprendizado. Foi um intensivo de verão muito proveitoso que jamais esqueceréi.

Quiero agradecer también a Alex Tarancón por aceptar ser mi tutor de la Tesis Doctoral.

Ahora quiero dedicar unas frases al grupo EGAR y a mis compañeros y compañeras del IDAEA. Por suerte somos un grupo bastante consolidado y todos sabemos de todos, si necesitas ayuda seguro que hay alguien que te escuchará y que te ayudará y esto es muy importante en el entorno laboral. En primer lugar, quiero agradecer haber conocido a Fulvio Amato. Él ha sido mi mentor desde el primer día que pisé el IDAEA (por allí el 2016). Con él aprendí lo que es ser investigadora y fue quién me convenció para que siguiera en este camino y me recomendó para el doctorado. Gracias por tus ánimos, por creer en mí desde el principio y gracias por dejarme entrar en tu familia. En segundo lugar, quiero agradecer a la súper Cristina Reche, la chica que lo sabe y lo tiene todo. De verdad que nuestro grupo sin ella no sé qué haría y yo tampoco no sé qué hubiera hecho. Gracias por toda tu ayuda, por tu tiempo y por ser tan dedicada.

Durante el doctorado también he aprendido que en el laboratorio hay que ser serio y que enrasar un matraz es deporte de alto riesgo y para ello he tenido la mejor entrenadora, Diana (Daian para las amigas). Gracias infinitas, no sé si ahora enraso mejor, pero te aseguro que siempre que vea un matraz me acordaré de ti.

A todas/os mis compañer@s PhD o que lo han sido, hemos formado un buen equipo y esto ha hecho que el hecho de ir al trabajo sea mucho mejor. El tiempo que hemos pasado junt@s y haber coincidido en esta etapa ha sido un regalo.

En especial vull agrair al Pedro el seu suport. Has estat un pilar molt important per mi durant aquests anys a l'IDAEA, les nostres converses em donaven la vida, et trobaré

molt a faltar. A l'Adolfo, aquells tres dies a Porto, tant tu com l'Anna vau ser llum, gràcies. A mi tocaya Vianer, Veronica, ya te lo he dicho, parte de esta Tesis también será tuya. Gracias por ser una gran inspiración y ojalá lo sigas siendo mucho más. Anna Canals (La Chanel) les nostres converses de la vida en moments que les necessitava han sigut una bona distracció (una mooolt bona distracció). Quim gràcies per estar des de sempre i pel teu suport quan l'he necessitat. Sam no sabia si posar-te a l'apartat de companyes de l'IDAEA o en el d'amigues. On va una persona que és una Motomami? Has estat el millor descobriment de la Tesi, no et puc dir res més que gràcies per tot, no te'n vagis mai del meu costat.

No me quiero alargar mucho más. Tod@s y cada un@ de vosotr@ me habéis aportado algo buenísimo durante la Tesis, así que muchas gracias a Natalia, Angeliki, Xavi, Andrés, Carla, Adrià, Patri, Rebeca, Mar O., Silvia, Rafa, Mercè, Ana Y., Roger, Noemí, Marta Via, Jesús Yus, Aina, Jordina, Jordi, Vale, Meri, Fede, Marjan y un largo etcétera.

Tot això tampoc hauria estat possible sense tenir uns amics i amigues tan valuosos com tinc. Marina i Cristian gràcies per acompanyar-me durant aquests anys, m'heu entès tot el que necessitava, m'heu fet veure que en moments difícils la vida és molt més que aquests moments i que cal gaudir-la. La nostra amistat val or. Jokin, no he podido tener un mejor compañero de Tesis que tú, hasta esto compartimos. Aunque estés lejos, nuestras videollamadas de apoyo mutuo han sido un empuje para seguir y sumar. Nuestra amistad es infinita, te quiero. A mi compi de ralladas, la nena. Irene, gracias por entenderme tanto y por nuestras llamadas sanadoras, te debo mucho. Isa, que bé que ens haguem retrobat en aquesta etapa, moltes gràcies per ser-hi flubber.

Anna Saumell (Veciiii), no sé si algun dia et podré agrair tot el que m'has ajudat, i m'estàs ajudant, m'ho guardo al cor per sempre. I aquí afegeixo a la Sesé i a l'Anna Martínez, Brujillas i Chamanas que et conjuren encanteris d'alegria. Gràcies de tot cor noies. Lúdia Cruells, l'artista que ha fet el dibuix de la portada. Tot i estar superenfeinada i amb mil coses al cap has tret un moment per fer aquesta obra d'art, moltíssimes gràcies.

I en últim lloc, el més important, la família.

Papa i Mama (Pedro i Carme) us dec tot, sense vosaltres no hauria arribat on he arribat. Gràcies per ajudar-me en el camí acadèmic, per animar-me a fer tot allò que he volgut i recolzar-me per superar els meus reptes. Soc molt afortunada de tenir-vos com a exemples a seguir, junt amb l'Anna formem un equip unit i genial.

Anna, la millor germana que puc tenir. Gràcies per estar sempre al meu costat. Des que vas arribar al món hem format un duo inseparable. Ets tan valenta i tan tu que ets exemple per qui et coneix, ets única. Papa, Mama i Anna us estimo molt.

Iaia Júlia i Avi Salvador, les persones que més estimo del món mundial. Avi i Iaia moltes gràcies pel suport i pels ànims. Els dinars a casa vostra, les nits fins a les tantes xerrant, les visites ràpides per explicar-vos les meves novetats sobre la Tesi, en definitiva tots els moments que passem junts són meravellosos i entranyables. Ja us ho he dit abans, aquesta Tesi us la dedico des del meu cor, us estimo.

Sé que vosaltres no podeu llegir el que estic escrivint, però, no seria jo si no us dedicués unes paraules. Bruc, Goku i Eros formeu part de les nostres vides sent un més de la família, així que gràcies per estar al meu costat mentre he anat escrivint la Tesi. Sou els millors acompanyants "perrunos" de despatx que es pot tenir.

En definitiva, tinc la gran sort de tenir una família immensa, tios y tias, tiets i tietes, primos y primas, cosins i cosines gràcies de tot cor, us estimo. Padri (Glori) et vull fer un especial agraïment. Ja saps que ets molt important per mi i que sempre has estat, i estaràs, al meu costat en les etapes importants de la meua vida. Només dir-te que moltes gràcies per ser-hi, t'estimo fins a la lluna anar i tornar.

No sé per on començar. Miki, fa molts anys que tu i jo ens coneixem i cap dels dos ens haguéssim imaginat que ara estaríem vivint tot això junts. Sé que han estat uns anys intensos i no m'imagino haver-los viscut sense tu al costat. Ningú com tu sap el que han significat per mi. Gràcies pel teu suport, m'has ajudat infinit a aconseguir el que desitjava. Preparat pel següent repte? Love you Cuchi.

Agraeixo també el suport dels teus pares el Víctor i la Neus per la manera en què m'han acollit a la família Folch-Tabaco. En especial agrair al Víctor tota la feina que ha fet en maquetar la Tesi. Una abraçada de tot cor.

Quiero acabar los agradecimientos nombrando a mi Tío Paco, mi padrino. Padrino allí donde estés sé que estás muy contento y orgulloso de mí, de que tu ahijada es doctora por fin. Me encantaría que estuvieras aquí celebrándolo con nosotros, aunque sé que de una u otra manera lo estás. Gracias porque, aunque han sido unos años muy difíciles, me has enseñado a ser fuerte y que hay que luchar hasta el final.

Así pues, esta Tesis, después de lucharla, finiquitada está.

Gracias

RESUMEN

Los estudios relacionados con la exposición de nanopartículas (NP) cada vez tienen más peso en el campo de los aerosoles atmosféricos, especialmente en aquellos estudios relacionados con los efectos en la salud humana y el impacto en el medioambiente. Al tratarse de material particulado con diámetro <100 nm sus impactos adversos en la salud respiratoria y cardiovascular son especialmente relevantes, al tener la capacidad de penetrar profundamente en el sistema respiratorio e incluso translocar a otros órganos a través del torrente sanguíneo. La población general en entornos urbanos está expuesta constantemente a partículas ultrafinas procedentes, por ejemplo, de la combustión de carburantes (tráfico rodado). En entornos industriales, por otra parte, la generación y emisión de NP presenta una elevada variabilidad en cuanto a sus fuentes de emisión y a las posibles concentraciones alcanzadas. Las NP emitidas durante procesos industriales pueden ser manufacturadas (empleadas como materia prima o como producto final) o generadas de forma no intencionada, como resultado del proceso productivo en operaciones altamente energéticas (térmicas o mecánicas). De ellas, cabe destacar los procesos de combustión (por ejemplo, transporte interno de materiales, maquinaria, etc.), que generan no sólo NP, sino otros contaminantes característicos como carbono negro (*black carbon*, BC) u óxidos de nitrógeno (NO, NO₂).

La presente Tesis Doctoral plantea evaluar la exposición a material particulado, especialmente nanopartículas, y contaminantes gaseosos vinculados a diferentes actividades industriales, considerando la interacción de estos contaminantes con la calidad de aire del entorno y el impacto hacia la salud humana. Define cuatro objetivos principales: I) avanzar en el conocimiento sobre los procesos de generación y liberación de partículas, en especial nanopartículas en escenarios industriales; II) determinar el impacto de la exposición a nanopartículas sobre la salud humana y el medio ambiente; III) evaluar la aplicación de nuevas metodologías para caracterizar contaminantes particulados, convencionales y emergentes en entornos industriales; IV) valorar las estrategias de gestión y mitigación implementadas en escenarios industriales. Estos objetivos se desarrollaron en dos tipos de escenario: entornos portuarios (zonas de mantenimiento de embarcaciones en el puerto recreativo de Mallorca y zonas de descarga de graneles sólidos en el puerto industrial de Castelló de la Plana) y una planta de reciclaje de residuos electrónicos (próxima a Barcelona). La selección de los escenarios priorizó tres criterios básicos: a) seleccionar escenarios industriales reales, b) incluir escenarios confinados, semiconfinados y abiertos, y c) incluir el estudio de nanopartículas en escenarios con y sin presencia de nanopartículas manufacturadas.

Las problemáticas ambientales y de salud ocupacional en los escenarios seleccionados, que demuestran la relevancia de su estudio, se describen brevemente a continuación:

- *Puertos recreativos e industriales*: las actividades de reparación y mantenimiento de embarcaciones en puerto tienen un potencial elevado para generar emisiones de partículas atmosféricas. El crecimiento de la industria marítima a nivel mundial se traduce en un aumento del mercado de embarcaciones y por consiguiente el aumento de las actividades de mantenimiento. Por ello, estas actividades en el puerto recreativo de Mallorca y su impacto sobre la exposición ocupacional y ambiental fueron objeto de estudio durante diferentes campañas experimentales. De forma similar, en el puerto industrial de Castelló de la Plana los trabajos se centraron en la evaluación del impacto ambiental de la gestión de graneles sólidos, concretamente la carga y descarga de material pulverulento a granel (arcillas, feldspatos, cereales, etc.) así como la influencia del tráfico rodado dentro del área portuaria. Debido a la variedad de fuentes de emisión que afectan a las zonas portuarias y a su variabilidad espacial, estos escenarios se caracterizan por su complejidad a la hora de implementar campañas experimentales. Este estudio se planteó innovar en lo referente a estrategias e instrumentación de muestreo, para después implementarlas en futuros estudios.
- *Reciclaje de residuos electrónicos*: la generación y el reciclaje de RAEE (Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos) es un tema que está creciendo exponencialmente en la UE y en todo el mundo. La agenda medioambiental y de economía circular de la UE obliga a los estados miembros a emprender políticas de reutilización y reciclaje para reintroducir el material reciclado a la cadena industrial. Sin embargo, además de los beneficios evidentes en términos de sostenibilidad ambiental y reducción de residuos, el reciclaje de RAEE conlleva riesgos como fuente de contaminantes del aire interior y ambiental debido a su impacto en la exposición humana.

Los resultados de esta Tesis Doctoral se presentan como compendio de 4 artículos científicos (3 de ellos publicados y 1 en proceso de revisión). Los principales resultados se resumen a continuación:

- En los escenarios en el puerto recreativo de Mallorca (Artículos I y III), los trabajos experimentales permitieron constatar la exposición laboral a nanopartículas manufacturadas (con morfologías regulares, triangulares y hexagonales) así como a nanopartículas incidentales (con morfología irregular) formadas durante el lijado de las capas de pintura e imprimación del casco. Las concentraciones de exposición alcanzaron hasta $5 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$, con diámetros promedio $<30 \text{ nm}$. Al profundizar en el estudio fue posible observar que uno de los componentes principales de las nanopartículas manufacturadas era el Cu, probablemente

procedente de nanoaditivos de los recubrimientos y pinturas. También fue posible determinar las concentraciones de compuestos plastificantes (OPE, del inglés *Organophosphate Esters*) emitidos durante el lijado de capas de imprimación. Los ensayos *in vitro* pusieron de manifiesto la naturaleza potencialmente nociva de determinadas muestras, concretamente las derivadas de procesos de aplicación de pinturas por pulverización en el casco, según los resultados de los análisis de citotoxicidad, estrés oxidativo (ROS) y genotoxicidad.

- En la planta de reciclaje de residuos electrónicos (Artículo II), a pesar de que sólo se llevaban a cabo operaciones mecánicas, se generaban emisiones de partículas finas y ultrafinas, conteniendo metales, así como compuestos orgánicos. Por otra parte, es destacable la elevada diferencia observada entre el escenario confinado y semiconfinado ($PM_{2.5}=147$ vs. $78 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $N=15.4 \times 10^4$ vs. $8.7 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$; $BC=12.4$ vs. $7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En este trabajo se confirmó que la ventilación, aunque por sí misma no es suficiente para minimizar la exposición, es un factor esencial para la adecuada gestión de la exposición profesional, especialmente a media que aumenta el grado de confinamiento. Además, fue posible identificar trazadores químicos (Ca procedente de cubrimientos plásticos; Fe del cableado y otros componentes metálicos; Y, Zr, Cd, Pb, P, Hg y Bi del reciclado de televisores de cátodo; Li y Cr de actividades de trituración), altamente valiosos para futuros estudios de contribución de fuentes.

- En el puerto industrial de Castelló (Artículo IV) se puso a prueba la eficacia de una estrategia de control de la calidad del aire en zonas portuarias, que combina herramientas low-cost y herramientas de alta precisión. Los resultados demostraron la viabilidad del uso de herramientas de bajo coste para generar mapas de $PM_{2.5}$ y NO_2 e identificar los puntos críticos. Al mismo tiempo, el uso de instrumentación científica de precisión con elevada resolución temporal facilitó la identificación de fuentes de emisión y episodios de contaminación de corta duración. Este enfoque integrado permitió desarrollar una metodología de gran interés extrapolable a otros puertos y escenarios industriales.

La discusión conjunta de todos los resultados ha permitido; i) identificar hasta cinco mecanismos distintos de emisión de NP; ii) valorar los resultados de toxicidad (citotoxicidad y generación de ROS) que han puesto de manifiesto una amplia variedad de respuestas biológicas en los diferentes escenarios, aunque mayoritariamente con una toxicidad no significativa o moderada; iii) introducir innovaciones en las metodologías aplicables al estudio de contaminantes convencionales y emergentes en escenarios industriales; iv) disponer de herramientas para poder diseñar y evaluar estrategias efectivas de prevención de la exposición profesional y ambiental a NP.

Finalmente destacar que los resultados de esta Tesis Doctoral abarcan una amplia variedad de escenarios industriales y de metodologías, incluyendo entornos confinados, semiconfinados y abiertos. Se trata de escenarios industriales reales, donde la medición de contaminantes con frecuencia resulta compleja debido a las características intrínsecas de estos espacios por lo que se espera modestamente haber contribuido al avance de la investigación científica aplicada para el estudio de la exposición a NP y a contaminantes dentro de la industria. Es necesario profundizar en este tipo de escenarios para poder caracterizar la exposición personal a estos contaminantes y evaluar sus impactos potenciales sobre la salud humana y el medio ambiente, así como para suministrar información relevante que permita avanzar hacia la definición de futuros valores límite o guía para minimizar dichos impactos.

SUMMARY

Studies related to the nanoparticle (NP) exposures are increasingly relevant in the field of atmospheric aerosols, especially those related to the effects on human health and environmental impacts. As particulate material with mean aerodynamic diameter <100 nm, their adverse impacts on respiratory and cardiovascular health are especially relevant, as nanoparticles have the ability to penetrate deeply into the respiratory system and even translocate to other organs through the bloodstream. The general population in urban environments is constantly exposed to ultrafine particles from, for example, fuel combustion (road traffic). In industrial environments, on the other hand, the generation and emission of NP presents a high variability in terms of emission sources and the concentrations potentially reached. NP emitted during industrial activities may be engineered (used as raw material or as a final product) or generated unintentionally, as a result of the production process in highly energetic operations (thermal or mechanical). In addition to these, it is worth highlighting the combustion processes (for example, internal transport of materials, machinery, etc.), which generate not only NP but also other characteristic pollutants such as black carbon (black carbon, BC) or nitrogen oxides (NO, NO₂).

This PhD Thesis aims to evaluate exposures to particulate matter, especially nanoparticles, and gaseous pollutants linked to different industrial activities, with a focus on the environmental and health impacts of between these pollutants. It defines four main objectives: I) to advance knowledge about particle generation and release mechanisms, especially regarding nanoparticles, in industrial scenarios; II) to understand the impact of nanoparticle exposure on human health and the environment; III) to evaluate the application of new methodologies to characterise conventional and emerging particulate pollutants in industrial environments; IV) to review the effectiveness of the management and mitigation strategies implemented in industrial scenarios. These objectives were addressed in two types of scenario: port environments (vessel maintenance areas in the recreational port of Mallorca, and solid bulk unloading areas in the industrial port of Castelló de la Plana) and an electronic waste recycling plant (near Barcelona). The selection of the scenarios prioritised three basic criteria: a) selecting real-world industrial scenarios, b) including confined, semi-confined and open scenarios, and c) including the study of nanoparticles in scenarios with and without the presence of engineered nanoparticles.

The environmental and occupational health issues in the scenarios selected, which demonstrate the importance of their study, are described briefly below:

- *Recreational and industrial ports*: ship refit and maintenance activities in harbours have a high potential to generate atmospheric particulate matter emissions. The global growth of the maritime industry translates into an increase of shipping and consequently an increase of maintenance activities. Therefore, these activities in the recreational port of Mallorca and their impact on occupational and environmental exposure were studied during different experimental campaigns. Similarly, in the industrial port of Castelló de la Plana, the work focused on the assessment of the environmental impact of solid bulk management, specifically the loading and unloading of powdered bulk material (clays, feldspars, cereals, etc.) as well as the influence of road traffic within the port area. The variety of emission sources affecting port areas and their spatial variability result in a high complexity of these scenarios when it comes to implementing experimental campaigns. This study aimed to innovate in terms of sampling strategies and instrumentation, to be implemented in future studies.
- *E-Waste Recycling facility*: the generation and recycling of WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) is an issue which is growing exponentially in the EU and worldwide. The EU's environmental and circular economy agenda requests that Member States undertake reuse and recycling policies to reintroduce recycled material into the industrial chain. However, in addition to the obvious benefits in terms of environmental sustainability and waste reduction, WEEE recycling implies risks as a source of indoor and environmental air pollutants with potential impact on human exposure.

The results of this PhD Thesis are presented as a compendium of 4 research publications (3 of them published and 1 under review). The main results are summarised below:

- *In the scenarios in the recreational port of Mallorca (Publications I and III)*, experimental work revealed occupational exposures to engineered nanoparticles (with regular, triangular and hexagonal morphologies) as well as incidental nanoparticles (with irregular morphology) formed during sanding of the paint and primer coats on the vessel. Exposure concentrations reached up to $5 \times 10^5 \text{ \#/cm}^3$, with average diameters $<30 \text{ nm}$. One of the main components of the engineered nanoparticles was Cu, probably sourcing from nanoadditives in coatings and paints. It was also possible to determine the concentrations of *Organophosphate Ester* (OPE) compounds emitted during sanding of primer coats. The *in vitro* tests (cytotoxicity, oxidative stress or ROS, and genotoxicity) revealed the potentially harmful nature of certain samples, specifically those derived from spray-painting of primers and top coats.,.
- *In the electronic waste recycling plant (Publication II)*, although only mechanical operations were carried out, emissions of fine and ultrafine particles were generated which contained

metals as well as organic compounds. The large difference observed between the confined and semi-confined scenario, especially for PM_{2.5}, was noteworthy (PM_{2.5}=147 vs. 78 µg/m³; N=15.4x10⁴ vs. 8.7x10⁴ #/cm³; BC=12.4 vs. 7.2 µg/m³). This work confirmed that ventilation, although not sufficient on its own to minimise exposure, is an essential factor for the proper management of occupational exposures, especially as the degree of confinement increases. In addition, it was possible to identify chemical tracers (Ca from plastic fillers; Fe from wiring and other metallic components; Y, Zr, Cd, Pb, P, Hg and Bi from cathode TV recycling; Li and Cr from grinding activities) which were considered highly valuable for future source contribution studies.

- *In the industrial port of Castelló (Publication IV)*, the effectiveness of an air quality control strategy in port areas was put to the test, combining low-cost and high-end scientific tools. The results demonstrated the feasibility of using low-cost tools to generate PM_{2.5} and NO₂ maps and identify critical points. At the same time, the use of scientific instrumentation with high temporal resolution facilitated the identification of emission sources and short-term pollution episodes. This integrated approach allowed the development of an efficient and applicable methodology which can be extrapolated to other ports and industrial scenarios.

The joint discussion of all the results has allowed to i) identify up to five different NP emission mechanisms; ii) assess the toxicity results (cytotoxicity and ROS generation) that revealed a wide variety of biological responses in the different scenarios, although mostly indicating insignificant or moderate toxicity; iii) introduce innovations in the methodologies applicable to the study of conventional and emerging pollutants in industrial scenarios; iv) provide tools to design and evaluate effective strategies for the prevention of occupational and environmental exposure to NP.

Finally, the results of this PhD Thesis cover a wide variety of industrial scenarios and methodologies including confined, semi-confined and open environments. These are real-world industrial scenarios, where air pollutant monitoring is often complex due to the intrinsic characteristics of these settings. In this framework, this work modestly expects to have contributed to the advancement of applied scientific research for the study of NP and air pollutant exposures in industrial settings. It is necessary to further research this type of scenarios in order to characterise personal exposure to these pollutants and assess their potential impacts on human health and the environment, as well as to provide relevant information to advance towards the definition of future limit values or guidelines to minimise these impacts.

RESUM

Cada cop hi ha més estudis relacionats amb l'exposició de nanopartícules (NP) que generen un important pes en el camp de la investigació d'aerosols atmosfèrics, especialment en aquells estudis relacionats amb els efectes en la salut humana i l'impacte en el medi ambient. Com que es tracta de partícules amb diàmetre <100 nm, els seus impactes adversos en la salut respiratòria i cardiovascular són especialment rellevants, ja que tenen la capacitat de penetrar profundament en el sistema respiratori i fins i tot traspasar a altres òrgans a través del torrent sanguini. La població general en entorns urbans està exposada constantment a partícules ultrafines procedents, per exemple, de la combustió de carburants (trànsit rodat). D'altra banda, en entorns industrials, la generació i l'emissió de NP presenta una variabilitat elevada pel que fa les fonts d'emissió i les possibles concentracions assolides. Les NP emeses durant processos industrials poden ser manufacturades (empleades com a matèria primera o com a producte final) o generades de forma no intencionada, com a resultat de processos de producció industrial en operacions altament energètiques (tèrmiques o mecàniques). D'aquestes, cal destacar els processos de combustió (per exemple, transport intern de materials, maquinària, etc.), que generen no només NP, sinó altres contaminants característics com carboni negre (black carbon, BC) o òxids de nitrogen (NO, NO₂).

Aquesta Tesi Doctoral planteja avaluar l'exposició a partícules, especialment nanopartícules, i contaminants gasosos vinculats a diferents activitats industrials, considerant la interacció d'aquests contaminants amb la qualitat de l'aire ambient i l'impacte sobre la salut humana. Defineix quatre objectius principals: I) avançar en el coneixement sobre els processos de generació i alliberació de partícules, especialment nanopartícules en escenaris industrials; II) determinar l'impacte de l'exposició a nanopartícules sobre la salut humana i el medi ambient; III) avaluar l'aplicació de noves metodologies per caracteritzar contaminants particulats, convencionals i emergents en entorns industrials; IV) valorar les estratègies de gestió i mitigació implementades als escenaris industrials. Aquests objectius es van desenvolupar en dos tipus d'escenari: en entorns portuaris (zones de manteniment d'embarcacions al port recreatiu de Mallorca i zones de descàrrega de granel sòlids al port industrial de Castelló de la Plana) i a una planta de reciclatge de residus electrònics (propera a Barcelona). La selecció dels escenaris va prioritzar tres criteris bàsics: a) seleccionar escenaris industrials reals, b) incloure escenaris confinats, semiconfinats i oberts, c) incloure l'estudi de nanopartícules, amb y sense presència de nanopartícules manufacturades.

Les problemàtiques ambientals i de salut ocupacional als escenaris seleccionats, que demostren la rellevància del seu estudi, es descriuen breument a continuació:

- *Ports recreatius i industrials*: les activitats de reparació i manteniment d'embarcacions als ports tenen un potencial elevat per generar emissions de partícules atmosfèriques. El creixement de la indústria marítima mundial es tradueix en un augment del mercat d'embarcacions i, per tant, l'augment de les activitats de manteniment. Per això, aquestes activitats i el seu impacte sobre l'exposició ocupacional i ambiental van ser objecte d'estudi durant diferents campanyes experimentals al port recreatiu de Mallorca. De manera similar, al port industrial de Castelló de la Plana, els estudis es van centrar en l'avaluació de l'impacte ambiental de la gestió de granel sòlids, concretament la càrrega i descàrrega de material pulverulent a granel (argiles, feldespats, cereals, etc.) així com la influència del trànsit rodat dins de l'àrea portuària. A causa de l'amplia varietat de fonts d'emissió que afecten les zones portuàries i la variabilitat espacial (aquests escenaris es caracteritzen per la seva complexitat a l'hora d'implementar campanyes experimentals) aquest estudi es va plantejar innovar amb estratègies i instrumentació de mostreig, per després implementar-les en futurs estudis.
- *Reciclatge de residus electrònics*: la generació i el reciclatge de RAEE (Residus d'Aparells Elèctrics i Electrònics) és un tema que està creixent exponencialment a la UE i a tot el món. L'agenda mediambiental i d'economia circular de la UE obliga els estats membres a emprendre polítiques de reutilització i reciclatge per reintroduir el material reciclat a la cadena industrial. No obstant això, a més dels beneficis evidents en termes de sostenibilitat ambiental i reducció de residus, el reciclatge de RAEE comporta riscos com la emissió de contaminants tant en aire interior com aire ambient i per tant un risc en l'exposició humana .

Els resultats d'aquesta Tesi Doctoral es presenten com a compendi de 4 articles científics (3 publicats i 1 en procés de revisió). Els principals resultats es resumeixen a continuació:

- *Al port recreatiu de Mallorca (Articles I i III)*, els treballs experimentals van permetre constatar l'exposició laboral a nanopartícules manufacturades (amb morfologies regulars, triangulars i hexagonals) així com a nanopartícules incidentals (amb morfologia irregular) formades durant el poliment de les capes de pintura i l'aplicació de pintura d'imprimació del casc. Les concentracions d'exposició van assolir fins a $5 \times 10^5 \#/\text{cm}^3$, amb diàmetres de mitjana $<30 \text{ nm}$. En aprofundir en l'estudi va ser possible observar que un dels components principals de les nanopartícules manufacturades era el Cu, probablement procedent de nanoadditius introduït en els materials de recobriments i pintures. També va ser possible determinar les concentracions de compostos plastificants (OPE, de l'anglès *Organo Phosphate Esters*)

emesos durant el poliment de les capes d'imprimació. Els assaigs *in vitro* van posar de manifest la naturalesa potencialment nociva de determinades mostres segons els resultats de les anàlisis de citotoxicitat, estrès oxidatiu (ROS) i genotoxicitat, sobretot aquelles derivades de processos d'aplicació de pintures per polvorització al casc de les embarcacions.

- *A la planta de reciclatge de residus electrònics (Article II)*, tot i que només es duïen a terme operacions mecàniques, es generaven emissions de partícules fines i ultrafines, que contenien metalls i compostos orgànics. D'altra banda, cal destacar l'elevada diferència observada entre l'escenari confinat i semiconfinat ($PM_{2.5}=147$ vs. $78 \mu\text{g}/\text{m}^3$; $N=15.4 \times 10^4$ vs. $8.7 \times 10^4 \text{ #}/\text{cm}^3$; $BC=12.4$ vs. $7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). En aquest treball es va confirmar que la ventilació, encara que per si mateixa no és suficient per minimitzar l'exposició, és un factor essencial per a la gestió adequada de l'exposició professional, especialment a mida que augmenta el grau de confinament. A més, va ser possible identificar traçadors químics (Ca procedent de cobriments plàstics; Fe del cablejat i altres components metàl·lics; I, Zr, Cd, Pb, P, Hg i Bi del reciclatge de televisors de càtode; Li i Cr en activitats de trituració), altament valuosos per a futurs estudis de contribució de fonts.

- *Al port industrial de Castelló (Article IV)* es va posar a prova l'eficàcia d'una estratègia de control de la qualitat de l'aire en zones portuàries, que combina eines de baix cost (*low-cost* en anglès) i eines científiques d'alta precisió. Els resultats van demostrar la viabilitat de fer servir eines de baix cost per generar mapes de $PM_{2.5}$ i NO_2 i identificar-ne els punts crítics. L'ús d'instrumentació científica de precisió amb una resolució temporal elevada va facilitar la identificació de fonts d'emissió i episodis de contaminació de curta durada. Aquest enfocament integrat va permetre desenvolupar una metodologia de gran interès, extrapolable a altres ports i escenaris industrials.

La discussió conjunta de tots els resultats ha permès; i) identificar fins a cinc mecanismes diferents d'emissió de NP; ii) valorar els resultats de toxicitat (citotoxicitat i generació de ROS) que han posat de manifest una àmplia varietat de respostes biològiques als diferents escenaris, encara que majoritàriament amb una toxicitat no significativa o moderada; iii) introduir innovacions a les metodologies aplicables a l'estudi de contaminants convencionals i emergents en escenaris industrials; iv) disposar de ferramentes per a poder dissenyar i avaluar estratègies efectives de prevenció de l'exposició professional i ambiental a NP.

Finalment, cal destacar que els resultats d'aquesta Tesi Doctoral abasten una àmplia varietat d'escenaris industrials i de metodologies, incloent-hi entorns confinats, semiconfinats i oberts. A més són escenaris industrials reals, on el mesurament de contaminants sovint és complex a causa de les característiques intrínseques d'aquests espais, per la qual cosa s'espera modestament haver contribuït a l'avenç de la investigació científica aplicada per a l'estudi de

l'exposició a NP i a contaminants dins de la indústria. Cal aprofundir en aquest tipus d'escenaris per poder caracteritzar l'exposició personal a aquests contaminants i avaluar-ne els impactes potencials sobre la salut humana i el medi ambient, així com per subministrar informació rellevant que permeti avançar cap a la definició de futurs valors límit o guia per a minimitzar aquests impactes.

ACRÓNIMOS

AA: Ácido Ascórbico

AB: Alamar Blue

ANOVA: Análisis de Varianza

BC: *Black Carbon* (Carbono negro)

BG: *Background* (Fondo de medición)

CCiTUB: Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona.

CFDA-AM: 5-carboxyfluorescein diacetato acetoxymethyl ester

COVID-19: Enfermedad del coronavirus

COVs: Compuestos orgánicos volátiles

DMEM: *Dulbecco's Modified Eagle Medium* (medio Eagle modificado de Dulbecco)

D_p: Diámetro aerodinámico

DPBS: Solución salina tamponada con fosfato de Dulbecco

DTT: Ditiotreitól

EC: *Elemental carbon* (Carbono Elemental)

EDIInhalation: *Estimated daily intake through inhalation* (Ingestas diarias estimadas por inhalación)

EEA: *European environmental agency*

ENP: *Engineered Nanoparticles* (Nanopartículas manufacturadas)

EPA: *United States Environmental Protection Agency*

EPI: Equipo de Protección Individual

ETV: *Environmental Technology Verification*

FBS: *Fetal Bovine Serum* (Suero bovino fetal)

FF: *Far Field* (Campo lejano)

GSD: Desviación geométrica estándar

GSH: Glutación

H2DCF-DA: 2',7'-diclorofluorescina

H-ESI: *Heated Electrospray Ionization*

(Ionización por Electronebulización de alta temperatura)

ICP-AES: *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy* (Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente)

ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente)

INSST: Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo

LC: *Liquid chromatography* (Cromatografía de líquidos)

LC MS-MS: *Liquid chromatography - Mass Spectrometry* (cromatografía líquida-espectrometría de masas)

LEP: Límite de Exposición Profesional

MAC: *Mass Absorption Cross Section* (Sección Transversal de Absorción de masa)

N: Concentración en Número de Partículas

NF: *Near Field* (Campo cercano)

NIOSH: *National Institute for Occupational Safety and Health*

NP: Nanopartículas

NRV: *Nano Reference Values* (Valores de referencia nanométricos)

OC: *Organic Carbon* (Carbón Orgánico)

OIT: Organización Internacional del Trabajo

OMS: Organización mundial de la Salud

OP: *Oxidative Potential* (Potencial Oxidativo)

OPE: *Organophosphate Ester* (Éster Organofosforado)

OSHA: *Occupational Safety and Health Administration*

PCIS: *Personal Cascade Impactor Sampler* (Impactador personal en cascada)

PEM: *Personal Enviromental Monitor* (Impactador ambiental personal)

PGNP: *Process Generated Nanoparticles* (Nanopartículas generadas en procesos)

PM: *Particulate matter* (Material particulado)

PM_{0.1}: Material particulado con diámetro aerodinámico medio -d₅₀- de 0.1 micras.

PM_{2.5}: Material particulado con diámetro aerodinámico medio -d₅₀- de 2.5 micras

PM₄: Material particulado con diámetro aerodinámico medio -d₅₀- de 4 micras

PM₁₀: Material particulado con diámetro aerodinámico medio -d₅₀- de 10 micras

PM₁₀₀: Material particulado con diámetro aerodinámico medio -d₅₀- de 100 micras

PSD: Partículas Sedimentables o partículas con diámetro mayor a 10 micras

PST: Partículas en Suspensión Totales (equivalente a PM100)

PTFE: Politetrafluoroetileno (Teflón)

RAEE: Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos

REL: *Recommended Exposure Limit* (límites de exposición recomendados por NIOSH)

RFU: *Relative Fluorescence Units* (unidades de fluorescencia relativa)

ROS: *Reactive oxygen species* (generación de especies oxidantes)

SER: *Social and Economic Council of the Netherlands*

SRM: *Schema of Mass Spectrometry analysis* (Análisis de espectrometría de masas)

StDev: Desviación estándar

TEA: Trietanolamina

TEM: *Transmission Electron Microscopy* (Microscopía electrónica de transmisión)

UE: Unión Eropá

UFP: *Ultrafine particles* (Partículas Ultrafinas; término usado en el campo de la calidad el aire ambiente, equivalentes a las Nanopartículas para ambientes de interior)

VLA-EC®: Valor Límite Ambiental Exposición de Corta Duración

VLA-ED®: Valor Límite Ambiental-Exposición Diaria

WHO: *World Health Organization* (Organización Mundial de la Salud)

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	vii
RESUMEN	xi
SUMMARY	xv
RESUM	xix
ACRÓNIMOS	xxiii
ÍNDICE DE CONTENIDO	xxv
1. INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE	3
1.1. Contaminación atmosférica	3
1.1.1. <i>Calidad de aire</i>	3
1.2. Aerosoles.....	6
1.2.1. <i>Partículas micrométricas</i>	8
1.2.2. <i>Nanopartículas</i>	12
1.3. Contaminantes trazadores del tráfico	15
1.3.1. <i>NO₂</i>	15
1.3.2. <i>Black Carbon (BC)</i>	17
1.4. Efectos sobre la salud	17
1.4.1. <i>Material particulado</i>	17
1.4.2. <i>Exposición a nanopartículas</i>	18
1.4.3. <i>Evaluación de impactos sobre la salud humana</i>	18
1.5. Legislación.....	20
1.5.1. <i>Calidad del aire ambiente</i>	20
1.5.2. <i>Calidad del aire en ambientes laborales industriales con exposición profesional</i>	22
1.5.3. <i>Comparativa</i>	25
1.6. Gestión de riesgos.....	28
1.6.1. <i>Estrategias de mitigación de la exposición laboral</i>	28
1.6.2. <i>Jerarquía de control en la gestión de riesgos</i>	29
1.7. Estado del arte. Justificación de los escenarios estudiados	31
1.8. Motivaciones del estudio	33
2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA	37
2.1. Objetivos.....	37
2.2. Artículos.....	38
2.2.1. <i>Artículo I</i>	38

2.2.2. Artículo II.....	39
2.2.3. Artículo III.....	40
2.2.4. Artículo IV.....	41
2.3. Estructura.....	42
3. METODOLOGÍA.....	45
3.1. Escenarios de exposición.....	45
3.1.1. Puerto recreativo de Mallorca.....	46
3.1.2. Planta de reciclaje de residuos electrónicos.....	49
3.1.3. Puerto industrial de Castelló.....	51
3.2. Determinaciones en tiempo real (<i>online</i>): equipos de monitorización.....	52
3.2.1. Determinación óptica de la concentración de partículas.....	54
3.2.2. Contador de partículas portátil (<i>DISCmini</i>).....	55
3.2.3. <i>MicroAethlometro (MicroAeth®AE51 BC)</i>	56
3.2.4. Herramientas de bajo coste, sensores <i>PurpleAir</i>	57
3.3. Determinaciones <i>offline</i> : muestreo y análisis de muestras.....	58
3.3.1. Recolección de muestras.....	60
3.3.2. Determinaciones analíticas.....	69
3.4. Análisis estadístico de datos.....	75
3.4.1. Concentraciones en número y masa de partículas.....	75
3.4.2. Ensayos estadísticos de toxicidad.....	76
4. RESULTADOS.....	81
4.1. Artículo I.....	81
4.2. Artículo II.....	98
4.3. Artículo III.....	114
4.4. Artículo IV.....	141
5. DISCUSIÓN.....	185
5.1. Procesos de liberación de partículas y caracterización de las emisiones.....	185
5.1.1. <i>Mecanismos de emisión de nanopartículas</i>	185
5.1.2. <i>Concentraciones de exposición</i>	187
5.2. Caracterización de la exposición a los aerosoles generados.....	191
5.2.1. <i>Caracterización físico – química</i>	191
5.2.2. <i>Trazadores inorgánicos y orgánicos</i>	193
5.2.3. <i>Evaluación del impacto en la salud</i>	194
5.3. Nuevas metodologías para la caracterización de aerosoles.....	197
5.3.1. <i>Muestreo de aerosoles en suspensión líquida</i>	197
5.3.2. <i>Herramientas de bajo coste</i>	199

5.4. Estrategias de mitigación.....	200
5.4.1. Eliminación y sustitución	201
5.4.2. Controles basados en la ingeniería	201
5.4.3. Controles administrativos	202
5.4.4. Equipos de protección individual (EPI).....	203
6. CONCLUSIONES.....	207
6.1. Procesos de liberación de partículas y caracterización de las emisiones	207
6.1.1. Mecanismos de emisión de nanopartículas	207
6.1.2. Concentraciones de exposición	208
6.2. Impacto de la exposición	208
6.2.1. Identificación de trazadores de emisión	208
6.2.2. Impacto de la exposición de nanopartículas	209
6.3. Nuevas metodologías	210
6.3.1. Muestreo de aerosoles en suspensión líquida	210
6.3.2. Herramientas de bajo coste.....	210
6.4. Estrategias de mitigación.....	211
7. LINEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	215
8. REFERENCIAS.....	219
8.1. Referencias bibliográficas usadas en el capítulo de la Introducción	219
8.2. Referencias bibliográficas usadas en el capítulo de la Metodología	234
8.3. Referencias bibliográficas usadas en el capítulo de la Discusión	238

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE



1. INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE

1.1. Contaminación atmosférica

1.1.1. Calidad del aire

Las evidencias son cada vez más numerosas de que el deterioro de la calidad del aire comenzó mucho antes de la era industrial, aunque la datación del primer impacto humano sobre la atmósfera terrestre varía de forma significativa en las distintas regiones del planeta (Eichler et al., 2017; Gabrielli et al., 2020; Hong et al., 1994; Mcconnell et al., 2014). Es por ello que no es sencillo establecer ese momento, que es considerado por algunos autores como un dato clave para concretar el inicio del Antropoceno (Crutzen & Stoermer, 2000)

Existe mucho más consenso en considerar que fue a partir de la revolución industrial, que comenzó en Europa hacia 1780, cuando el impacto humano sobre la calidad del aire y el sistema climático mundial empezó a ser notable (Abram et al., 2016) , con la introducción de las máquinas de vapor y el uso de carbón como principal fuente de energía. Desde el punto de vista científico el uso intensivo de carbón empezó a intrigar al mundo científico, postulándose ya a finales del siglo XIX un primer debate sobre sus posibles efectos. En este periodo cabe destacar la contribución de *Eunice Newton Foote* (1819-1888), una climatóloga estadounidense, que fue la primera científica en teorizar en 1856 que incluso aumentos moderados en la concentración de dióxido de carbono (CO₂) atmosférico podrían provocar un calentamiento global significativo (Foote, 1856).

Las emisiones de gases y material particulado en la atmosfera siguieron ascendiendo, sobre todo en el siglo XX con el uso de los vehículos con motores de combustión. Uno de los hitos más importantes fue el episodio de La Gran Niebla de Londres el 4 de diciembre de 1952 (Logan, 1953), en el que se estima que enfermaron más de 100000 personas, de las que unas 4000 sufrieron una muerte prematura. Pero el evento supuso un punto de inflexión en la perspectiva sobre el impacto de la calidad del aire sobre la salud pública, lo que marcó un antes y un después en la implementación de leyes sobre la calidad del aire a nivel local, nacional e internacional.

A nivel internacional cabe destacar otro hito, en el año 1987, cuando la Organización Mundial de la Salud (OMS) publicó la primera edición de las guías de calidad del aire para Europa, en la que recomendaban unos valores objetivo para contaminantes atmosféricos. En posteriores ediciones se actualizaron los valores en función de las evidencias científicas, se amplió el alcance a nivel mundial y se introdujeron criterios específicos para la calidad del aire interior (WHO, 2010) . Más recientemente, en 2021, la OMS publicó una nueva revisión de sus valores

guía, con reducciones significativas con respecto a las guías anteriores (WHO, 2021). La OMS¹ estima que en 2019 un 99% de la población mundial y un 85% de la población europea respiraba un aire que superaba los valores guía recomendados por dicha organización.

Un aspecto interesante, es que los criterios que se aplican en calidad del aire vienen determinados por las situaciones de las personas expuestas y los tiempos potenciales de exposición. En este sentido se pueden distinguir varios escenarios generales, que, en la legislación e incluso, en su estudio y metodologías de gestión, se han abordado de forma casi independiente:

- **Calidad del aire ambiente en exterior.** En esta categoría se establecen los criterios que debe cumplir el aire que respira la población en general en ambientes exteriores, incluidas las personas más sensibles (niños, ancianos y personas con afecciones respiratorias). La normativa europea proviene de la legislación que emana de la Directiva 2008/50/CE que, en sus revisiones, tiene en cuenta los valores recomendados por la OMS. Dicha directiva se encuentra actualmente en revisión
- **Calidad del aire en edificios no industriales (interiores).** En esta categoría se incluyen los criterios de calidad ambiental en interiores que se deben cumplir en diferentes tipos de edificios según su uso, definidos por los niveles de contaminación química, microbiológica y por factores físicos. A nivel internacional la iniciativa más importante para establecer criterios la llevó a cabo la OMS, que en 2009 publicó una guía sobre calidad del aire interior (WHO, 2009). En la actualidad en la UE no se dispone de legislación específica sobre niveles de contaminantes en aire interior en ambientes no industriales; existen normas, pero dentro de un marco legislativo fragmentado. No obstante, existen iniciativas políticas a nivel europeo para integrar los criterios de calidad del aire interior en las nuevas Directivas sobre calidad del aire. En España, la regulación sobre edificación se ha enfocado mayoritariamente a determinar el contenido en CO₂ con respecto al exterior, con la finalidad de garantizar un nivel de ventilación adecuado (UNE 171330²), aspecto que ha generado especial interés tras la pandemia del COVID-19.
- **Calidad del aire en ambientes laborales industriales** con exposición profesional (abordada por la higiene industrial o salud laboral), tanto en interiores (escenarios confinados), como en exteriores (escenarios no confinados) o mixtos (semiconfinados). En esta categoría se establecen criterios para el aire que potencialmente puede respirar un trabajador, durante periodos de exposición relativos a la jornada laboral (alrededor de 40 horas semanales), por lo que los valores límite son mucho menos restrictivos que los

¹ <https://www.who.int/news/item/04-04-2022-billions-of-people-still-breathe-unhealthy-air-new-who-data>

² <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0054187>

anteriores. La normativa básica en la UE es la Directiva 98/24/CE³. Los valores límite de exposición profesional se establecen a nivel de estados miembros; concretamente en España estos valores son actualizados anualmente por el Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST⁴).

No obstante, en la práctica, la población puede estar expuesta a escenarios de diferentes categorías, y estos además no se comportan de forma completamente independiente, sino que existen interacciones entre ellos. Así, la calidad del aire exterior influye notablemente en la calidad del aire interior, debido a los procesos de intercambio de aire (C. Chen & Zhao, 2011) en los que se produce, por ejemplo, la infiltración de aire contaminado por tráfico rodado en los edificios (Morawska et al., 2017; Rivas et al., 2015; Sabin et al., 2005), o incluso en el sistema de transporte público (Basagaña et al., 2018; Kaivonen & Ngai, 2020; Moreno et al., 2015). Asimismo, el deterioro de la calidad del aire en ambientes laborales industriales, incluso en espacios confinados, puede afectar a la calidad del aire exterior circundante y/o a la del aire interior de los edificios colindantes (por ejemplo, entre la actividad productiva y las oficinas).

En países con economías desarrolladas, los estudios indican que sobre el 90% del tiempo de las personas transcurre en ambientes interiores (Monn, 2001), del cual un 50% corresponde a sus lugares de trabajo (Klepeis et al., 2001). A este incremento de la exposición poblacional en interiores han contribuido esencialmente dos factores: i) las mejoras en los niveles de climatización de los edificios, y ii) el confinamiento creciente de muchas actividades industriales que se venían desarrollando en exteriores, con el fin de mejorar las condiciones laborales de los trabajadores y/o reducir molestias e impactos sobre el entorno (como ruidos o emisiones difusas de contaminantes). A pesar de ello, estos ambientes interiores han sido mucho menos estudiados que los exteriores (Gewurtz et al., 2009; Saraga et al., 2011; Viana et al., 2011; Weschler, 2011)

La presente Tesis se centra en el estudio de contaminantes atmosféricos, fundamentalmente aerosoles, en escenarios de ambientes laborales industriales o asimilables, incluyendo espacios confinados, semiconfinado e incluso abiertos o no confinados, considerando la interacción de estos contaminantes con la calidad del aire del entorno y el impacto hacia la salud humana.

³ <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-1998-80770>

⁴ <https://bdlep.insst.es/LEP/>

1.2. Aerosoles

En el aire se encuentran presentes diversos materiales, tanto en estado gaseoso, como líquido y sólido. Las partículas sólidas y líquidas presentes en el aire se denominan aerosoles en el campo de la contaminación atmosférica (Noble & Prather, 1998). Las partículas sólidas han sido siempre un componente natural de la atmósfera, ya que pueden generarse a partir de procesos tan variados como la erosión del suelo ocasionado por el viento, los incendios forestales, la resuspensión de polen, o las erupciones volcánicas (Parra & Orozco, 2005). Además de las partículas de origen natural, en la atmósfera encuentran también aerosoles de origen antropogénico, procedentes fuentes tan variadas como el tráfico rodado o marítimo, las actividades industriales o la combustión residencial (Viana et al., 2008)

El material particulado atmosférico (PM; del inglés *particulate matter*) se define como un conjunto de partículas sólidas y/o líquidas, presentes en suspensión en la atmósfera (Mészáros, 1999). Generalmente, el término aerosol atmosférico se utiliza como sinónimo de material particulado atmosférico, aunque los dos términos no sean estrictamente equivalentes, ya que el primero incluye las partículas (sólidas y/o líquidas) y el gas en el que éstas se encuentran suspendidas (Putaud et al., 2004).

El material particulado es un concepto amplio que engloba tanto las partículas y/o gotas en suspensión como las sedimentables ($> 20 \mu\text{m}$) caracterizadas por un corto tiempo de residencia en la atmósfera. La presencia de material particulado en la atmósfera que altera su composición originaria, bien sea por aportes naturales o antropogénicos, se denomina contaminación atmosférica (Mészáros, 1999).

Las partículas se pueden clasificar atendiendo a varios criterios:

- **Granulometría:** según el diámetro, las partículas pueden clasificarse como gruesas ($> 2.5 \mu\text{m}$), finas ($0.1\text{-}2.5 \mu\text{m}$) y ultrafinas ($< 100 \text{ nm}$). Cabe destacar que, en el campo de la investigación en calidad del aire ambiente, las partículas con diámetro $< 100 \text{ nm}$ se denominan partículas ultrafinas (UFP, *ultrafine particles* del inglés) y las de diámetro inferior a $< 50 \text{ nm}$ nanopartículas (NP) (Hinds & Zhu, 2022a). En cambio, en el campo de la investigación en calidad en exposición profesional en zonas de trabajo las partículas con diámetro $< 100 \text{ nm}$ se denominan generalmente nanopartículas (NP), aunque también se usa el término partículas ultrafinas frecuentemente para referirse a partículas generadas de forma no intencionada (ISO, 2007; Kaluza et al., 2010). En esta Tesis, orientada al estudio de la calidad del aire en ambientes interiores industriales, se utilizará el término nanopartículas, (NP) para aquellas partículas con diámetro $< 100 \text{ nm}$.

- **Tiempo de residencia en la atmósfera:** dependiendo fundamentalmente de su diámetro, su composición química y sus propiedades termodinámicas, las partículas permanecen mayor o menor tiempo en suspensión en la atmósfera.
- **Mecanismos de formación:** las partículas pueden ser emitidas como tales a la atmósfera (primarias) o bien ser generadas por reacciones químicas (partículas secundarias) (Hinds, 1982; Seinfeld & Pandis, 2016). Dichas reacciones químicas pueden consistir en la interacción entre gases precursores en la atmósfera para formar una nueva partícula por condensación, o entre un gas y una partícula atmosférica para dar lugar a un nuevo aerosol por adsorción o coagulación.
- **Origen:** las partículas en suspensión en el aire ambiente pueden ser de origen natural o antropogénico, según diferentes procesos como resuspensión por el viento o por actividades humanas, procedentes de centrales térmicas, partículas formadas a partir de precursores gaseosos, aerosol marino o partículas de hielo, entre otros. Asimismo, su afcción sobre el entorno es también muy variable, no afectando sólo a la visibilidad y al clima, sino también a la calidad del aire circundante, y, por consiguiente, a la salud humana. Las partículas de origen natural son aquellas que la propia naturaleza hace que se encuentren en la atmósfera (resuspensión natural de los suelos áridos o zonas desérticas, de las olas marinas, los volcanes, incendios forestales, etc.), mientras que las antrópicas se encuentran en la atmósfera debido a actividades humanas. Destacan las emisiones tanto canalizadas como difusas derivadas de la actividad industrial (transporte, minería, cerámica, manipulación de material pulverulento al aire libre, sector energético, etc.). También se emite gran parte de los aerosoles en zonas urbanas e industriales con procedencia en el tráfico rodado, emisiones generadas en actividades de construcción o en algunas actividades agrícolas (quema de biomasa, arado, etc.) y emisiones procedentes del sector residencial y servicios.

El material particulado atmosférico presenta una distribución de tamaño con diversas modas granulométricas acordes a los procesos de formación, crecimiento y eliminación a los que están sometidas las partículas: la moda nucleación, con diámetros inferiores a 30 nm aproximadamente, las partículas comprendidas entre 30 y 100 nm, que forman la moda Aitken, las partículas entre 80 nm y 1000 nm forman parte de la moda acumulación y por último la moda gruesa, entre 1-10µm:

- **Moda de nucleación (< 30 nm):** partículas formadas a partir de precursores gaseosos (principalmente NO_x, H₂SO₄, NH₃ y COVs) en un entorno saturado sin ayuda de núcleos de condensación (Kulmala et al., 2004). Tienden a coagularse rápidamente con otras partículas o aumentan de volumen por condensación (Charron & Harrison, 2003)

- **Moda Aitken (30-100 nm):** incluye las partículas de combustión emitidas directamente y el hollín, y las que evolucionan por procesos de coagulación y condensación a partir de partículas que ya se encuentran en la atmósfera, lo que implica crecimiento de partículas y cambios en la composición química (Kulmala et al., 2004; Steinfeld et al., 1998; Wehner & Wiedensohler, 2003).
- **Moda acumulación (0.1-1 µm):** incluye la combustión, las partículas de smog, las partículas orgánicas marinas y las originadas por crecimiento de la moda Aitken (Rodríguez et al., 2007). La cinética de coagulación de las partículas suele ser lenta y no alcanzan el modo grueso, por lo que tienen una vida relativamente larga en la atmósfera (Harrison et al., 2000; Wallace, 2006).
- **Moda gruesa (> 1 µm):** compuesta principalmente por partículas primarias originadas por procesos mecánicos. Incluye el polvo transportado y resuspendido por el viento y las partículas antropogénicas generadas mecánicamente (por ejemplo, en la agricultura o la minería), las partículas de aerosol marino procedentes del mar y el polen (John et al., 1990; Wallace, 2006). Debido a su gran tamaño, las partículas se asientan o impactan fácilmente en las superficies, por lo que su vida en la atmósfera es corta (horas o días).

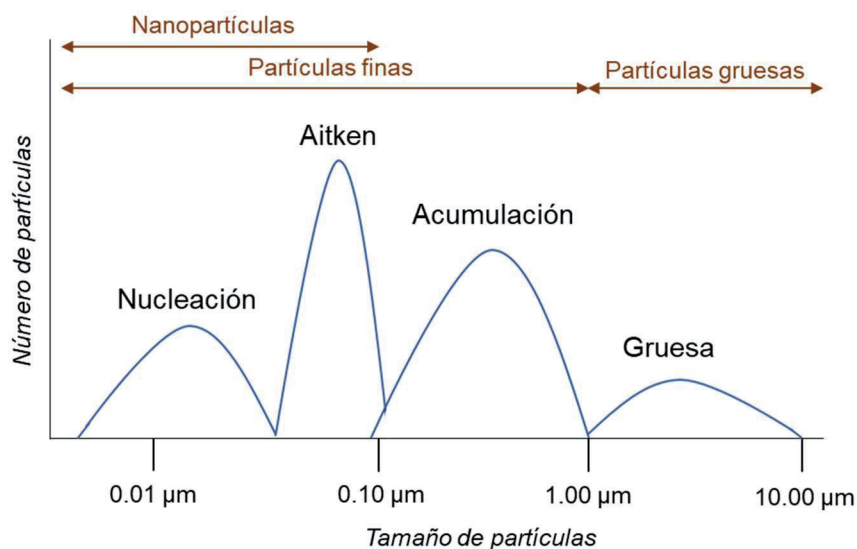


Figura 1.1. Distribución de las modas según el tamaño de partículas.

1.2.1. Partículas micrométricas

Las partículas micrométricas son aquellas que se encuentran entre 100nm y 100µm (ver definiciones completas en Tabla 1.1). En el campo de la calidad del aire ambiente se clasifican generalmente en función de su diámetro aerodinámico en PST (partículas en suspensión totales), PM₁₀ (partículas con un diámetro aerodinámico medio -d₅₀- igual a 10 micras) y PM_{2.5} (diámetro aerodinámico medio -d₅₀- de 2.5 micras). La composición de PM₁₀ y PM_{2.5} se

encuentra ligada a las emisiones de fuentes como la combustión de combustibles fósiles como el tráfico y la industria, o los aerosoles secundarios como sulfatos o nitratos (Marcazzan et al., 2001). La fracción de PM_{10} engloba también la emisión de particulado natural como el aerosol marino (Salvador et al., 2004; Scerri et al., 2016). Es por ello que, en zonas urbanas resulta más aconsejable medir $PM_{2.5}$, ya que permite un mejor control de los aerosoles antropogénicos y disminuye la interferencia de fuentes naturales con respecto a las mediciones de PM_{10} (Querol et al., 2001.)

En el caso de emisiones industriales procedentes de focos difusos, además de PST, PM_{10} y $PM_{2.5}$, en España se considera también el control de las partículas sedimentables (PSD), aunque es un parámetro con escasa utilidad (Sanfelix, 2017), al estar muy influenciado por las condiciones locales. La relación entre las distintas fracciones granulométricas depende del tipo de proceso industrial, así como del tipo de contaminantes y otras características que definan la emisión generada. En algunas industrias y actividades ligadas a la misma, como la minería o los puertos, se desarrollan procesos al aire libre en instalaciones no confinadas, por lo que uno de los problemas ambientales más importantes que presentan es la emisión difusa de material particulado en las fracciones PM_{10} y $PM_{2.5}$ (Monfort et al., 2011; Sanfélix et al., 2015a; Santacatalina et al., 2010). En el caso concreto de las instalaciones portuarias, los estudios indican que además de la contribución de las emisiones de combustión (Merico et al., 2019; Viana, Rizza, et al., 2020), se deben considerar las actividades de descarga, carga y manipulación de materiales pulverulentos a granel (Alastuey et al., 2007; Manoli et al., 2017; Martín et al., 2007; Sanfélix et al., 2015b). Las instalaciones portuarias, precisamente por su ubicación habitualmente cercana a las ciudades, son un ejemplo de interacción entre escenarios de exposición laboral de los propios trabajadores (Liu et al., 2021) e impacto sobre la calidad del aire de las ciudades o zonas urbanas colindantes (Clemente et al., 2021; Pérez et al., 2016; Sorte et al., 2020). Por ello engloban las dos categorías de escenarios (calidad del aire exterior y exposición laboral) y aunque están sometidas a marcos legislativos diferentes, no pueden considerarse totalmente independientes.

En el estudio de ambientes laborales industriales con exposición profesional (abordados por la higiene o salud laboral), para caracterizar el PM se utilizan unas fracciones e incluso una nomenclatura diferente (UNE -EN 481, 1995⁵), con respecto a la utilizada en calidad del aire

⁵<https://www.une.org/encuentra-tu-norma/buscatunorma/norma?c=N0008765#:~:text=EN%20481%3A1995-.Atm%C3%B3sferas%20en%20los%20puestos%20de%20trabajo.,oficial%20EN%20481%3A1993>

(UNE-EN 12341:2015⁶). En la norma sobre evaluación de la exposición profesional se definen las siguientes fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles:

- **Inhalable:** la fracción de masa del total de partículas en el aire que se inhala a través de las vías respiratorias (nariz y boca). Para esta fracción se establece una penetración del 100% para las partículas pequeñas ($< 10 \mu\text{m}$), reduciéndose al 50% para las partículas de $100 \mu\text{m}$. No tiene un diámetro aerodinámico de corte medio. En términos de contaminación atmosférica se puede asemejar a PM_{100} , equivalente aproximadamente a PST.
- **Torácica:** la fracción de masa de las partículas inhaladas que penetran más allá de la laringe. La curva tiene un diámetro medio de $11.64 \mu\text{m}$ y una desviación geométrica estándar (GSD) de 1.5. En términos de contaminación atmosférica se puede asemejar a PM_{10} .
- **Respirable:** la fracción de masa de las partículas inhaladas que penetran en las vías respiratorias no ciliadas, con un diámetro aerodinámico medio de $4.25 \mu\text{m}$ y una desviación geométrica estándar de 1.5. En términos de contaminación atmosférica se puede asemejar a PM_4 .

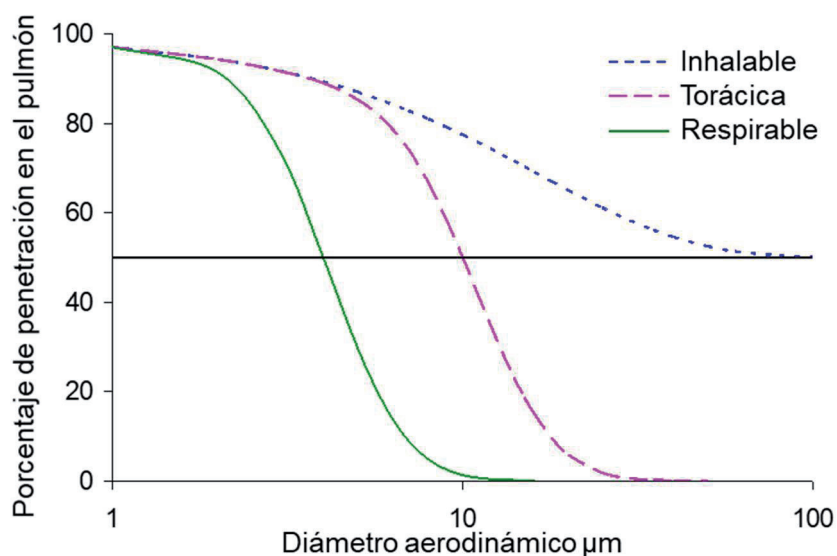


Figura 1.2. Clasificación de las fracciones inhalable, torácica y respirable según el diámetro aerodinámico de las partículas (modificado de Hebisch & Lahaniatis, 2005).

No obstante, es posible establecer un paralelismo en cuanto a dicha nomenclatura para los diferentes tamaños de aerosoles en las fracciones micrométricas en ambas normativas (calidad del aire y salud laboral) (Tabla 1.1).

⁶ <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0054246>

Tabla 1.1. Clasificación de los aerosoles en función de su tamaño en los campos de calidad del aire y salud laboral.

Exposición profesional		Calidad del aire ambiente	
Fracción	Definición y documento de referencia	Fracción	Definición y documento de referencia
Inhalable	Fracción de partículas suspendidas en el aire que es inhalada a través de la boca y nariz. UNE-EN 481:1995	Partículas en suspensión totales (PST)	Partículas en suspensión totales. Orden de 10 de agosto de 1976
Torácica	Son las partículas que pueden penetrar en la región tetrabranquial y son eliminadas por acción ciliar. UNE-EN 481:1995	PM₁₀	Masa de partículas que atraviesa un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 µm, con una eficiencia de corte del 50%. UNE-EN 12341:2015
Respirable	Fracción de partículas inhaladas que penetran en las vías respiratorias no ciliadas. UNE-EN 481:1995	PM₄	-
-	-	PM_{2.5}	Masa de partículas que atraviesa un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 2.5 µm, con una eficiencia de corte del 50%. UNE-EN 12341:2015
Nanopartículas	Partículas con un diámetro nominal (por ejemplo, geométrico, aerodinámico u otro) inferior a 100 nm ISO/TR 27628:2007 Workplace atmospheres	Partículas ultrafinas (PM_{0.1})	Partículas con un diámetro aerodinámico medio inferior o igual a 0.1 µm (100 nm) EEA 2023 (https://www.eea.europa.eu/help/glossary/eea-glossary/pm0.1) (consultado 17 de marzo de 2023).
-	-	Nanopartículas	Partículas con un diámetro aerodinámico inferior o igual a 50 nm (Hinds & Zhu, 2022b)

1.2.2. Nanopartículas

Las nanopartículas (NP) son partículas de tamaño entre 1 nm y 100 nm, compuestas por material orgánico, inorgánico u organometálico (Sindhu et al., 2022), que presentan propiedades químicas y físicas que varían según el tamaño y la morfología del material. Su elevada fracción de deposición alveolar hace que sean potencialmente tóxicas, ya que cuando se inhalan, las nanopartículas más pequeñas pueden atravesar las membranas alveolares de los pulmones y entrar directamente en el torrente sanguíneo (Gonzalez-Pech et al., 2019; Gwinn & Vallyathan, 2006; Shvedova et al., 2005). En la actualidad existe consenso en que no se dispone de información suficientemente contrastada para establecer unos valores límite específicos para partículas ultrafinas o nanopartículas, con la excepción de algunos casos específicos como el dióxido de titanio en ambientes laborales (Grassian et al., 2007; Lee et al., 1985). Las iniciativas legislativas se están orientando a obtener suficiente información en zonas críticas (tráfico, zonas industriales, aeropuertos o puertos) en los próximos años, para valorar la posibilidad de establecer valores límite con rigor a medio o largo plazo (Department for Environment UK, 2018; Trechera et al., 2023).

Las nanopartículas forman parte del sistema terrestre desde hace millones de años (Rasmussen et al., 2015; Saunders & Plane, 2011; Strambeanu et al., 2015), pero la rápida aplicación de la nanotecnología ha ocasionado que se extienda su uso, cuando aún se tiene un conocimiento incompleto con respecto a los daños potenciales para la salud que pueda suponer la exposición a estos materiales, como consecuencia de sus múltiples aplicaciones en un gran número de sectores industriales (Oberdörster et al., 2005; Waris et al., 2021).

Actualmente, la nanotecnología está presente en nuestra vida cotidiana (electrónica, cosméticos, fármacos...) (Caldonazo et al., 2021; Rai & Ingle, 2012; Stoyneva-Gärtner et al., 2022), pero las concentraciones de exposición en entornos laborales pueden llegar a ser de 60 a 450 veces superiores en comparación con entornos no laborales (Viitanen et al., 2017a). Las NP de procedencia antrópica presentes en el aire se dividen, para su estudio, habitualmente en dos grandes grupos, según su origen (Ribalta et al., 2019; Salmatonidis, Sanfélix, et al., 2019; Van Broekhuizen et al., 2012; Viana et al., 2017; Viitanen et al., 2017): i) nanopartículas que se han generado de forma intencionada, es decir, que han sido manufacturadas expresamente para obtener partículas de tamaño nanométrico; ii) nanopartículas generadas en un proceso de forma accidental o no intencionada, sin la voluntad de obtener partículas de tamaño nanométrico.

○ **Nanopartículas intencionadas**

Las nanopartículas intencionadas o también denominadas manufacturadas (*ENP*, del inglés *Engineered Nanoparticles*) son partículas diseñadas y producidas intencionadamente con la finalidad de obtener propiedades y características específicas, de tipo físico, químico y biológico. Pueden presentar diversa morfología, desde esférica hasta puntos cuánticos o formas dendríticas, angulares (triángulos, cuadrados, polígonos regulares). Generalmente se encuentran aisladas, pero en algunos casos, también pueden encontrarse de forma agregada, entre ellas o con otras partículas micrométricas o partículas de material orgánico.

Algunas de las composiciones químicas más comunes de las ENP son: metales u óxidos metálicos como SiO₂ (sílice amorfa), TiO₂, Al₂O₃ y partículas nanométricas de Au y Ag, materiales a base de carbono, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono (CNT) y nanopartículas orgánicas.

Un escenario con gran riesgo potencial de exposición a ENP es durante la fabricación o procesado de polvos en estado seco que contienen ENP, especialmente durante las fases críticas de producción: apertura de reactores, recolección, procesos de secado y envasado. No obstante, en estos procesos de manufactura la exposición a NP está generalmente identificada y se dispone de un número significativo de estudios específicos (Heitbrink et al., 2015; Van Broekhuizen et al., 2012), existiendo herramientas de control disponibles (Zalk et al., 2019). Como resultado, existe consenso a nivel industrial en la necesidad de adoptar estrictos protocolos de seguridad, con implantación de medidas preventivas y correctivas en todas las fases críticas. A pesar de ello, en un estudio realizado por Engeman et al., (2012) sobre las prácticas de las empresas de fabricación de nanomateriales en 14 países de todo el mundo, sugiere que el grado de implantación real en la industria de los protocolos de seguridad e higiene en la gestión de ENP era relativamente bajo, comparado con la cantidad de información disponible a nivel científico e institucional.

Por otra parte, la incorporación creciente de ENP como aditivo en diferentes materiales está extendiendo la posible exposición en la fase de uso de estos materiales en un número cada vez más elevado de escenarios industriales. En este sentido, es esencial destacar que la falta de información sobre la presencia de ENP en muchos productos supone el primer obstáculo para identificar su posible liberación durante su uso o procesado. En efecto, a pesar de la obligación y del esfuerzo de una parte importante de la industria manufacturera en informar de la presencia de ENP en los productos que se comercializan, esta información en ocasiones no se transfiere adecuadamente a lo largo de la cadena de distribución, suponiendo un riesgo añadido dado que no se identifica este riesgo y en consecuencia no se gestiona adecuadamente (Van Broekhuizen et al., 2012).

En el uso de los materiales que incorporan ENP, uno de los sectores que ha alcanzado más madurez ha sido el de recubrimientos de superficies (pinturas, pigmentos y tintas) dado que las ENP permiten mejorar sus propiedades y obtener nuevas funcionalidades (como biocidas, con efectos fotocatalíticos o gran resistencia a la corrosión, entre otras). El uso de pinturas con nanoaditivos ha tenido un notable grado de penetración en la industria marítima (Clar et al., 2018; Göhler et al., 2010; Turner, 2010), dado que las superficies de las embarcaciones deben soportar un ambiente con gran agresividad física (cambios de temperatura y fricción mecánica), química (corrosión salina y aireación diferencial) y biológica (incrustaciones). Por ello, el mantenimiento de las embarcaciones requiere de frecuentes intervenciones con la posibilidad de que se liberen ENP tanto en escenarios confinados (talleres o carpas), como no confinados (muelles), durante las actividades de reacondicionamiento de buques en las zonas portuarias. Si no se toman las medidas adecuadas, estas actividades cuentan con un elevado potencial para impactar sobre la salud de los trabajadores que realizan estas operaciones, además de sobre trabajadores de zonas colindantes o personal presente en las zonas portuarias (Bressot et al., 2018; López et al., 2021; Miller et al., 2020). A pesar de ello, en la revisión bibliográfica realizada no se han encontrado estudios específicos sobre exposición a ENP en los trabajos de mantenimiento de embarcaciones en condiciones reales, probablemente por las dificultades prácticas de llevar a cabo estos estudios. En consecuencia, se consideró interesante en esta Tesis Doctoral incluir específicamente este escenario para avanzar en el conocimiento en este campo y generar datos que permitan optimizar los protocolos de salud ocupacional para garantizar una adecuada protección de los trabajadores.

- **Nanopartículas no intencionadas**

Son partículas nanométricas primarias o secundarias procedentes de procesos industriales (Brouwer et al., 2004; Viitanen et al., 2017) generadas de forma accidental o no intencionada. Este tipo de aerosoles se les denomina en la bibliografía NP accidentales, incidentales o generadas en procesos (PGNP, del inglés *Process Generated Nanoparticles*).

Las exposiciones a nanopartículas liberadas de forma no intencionada se producen durante una gran variedad de actividades industriales o asimilables (por ejemplo, térmicas, de combustión, mecánicas). En efecto, la revisión bibliográfica realizada por Viitanen et al., (2017), así como los trabajos previos realizados en ambientes industriales por los grupos de investigación participantes en esta Tesis (Ribalta et al., 2019; Salmatonidis et al., 2018; Salmatonidis et al., 2019; Salmatonidis et al., 2019; Viana et al., 2017) indican que la exposición ocupacional a nanopartículas incidentales puede ser significativamente mayor que la exposición a concentraciones de fondo, e indica que las NP no intencionadas pueden estar potencialmente presentes en casi cualquier actividad en la que se apliquen procesos con

elevada energía térmica o mecánica. Es importante tener presente que, como son resultado de un proceso de formación no intencionado, no tienen un tamaño, morfología o composición química predeterminados, y se debe realizar una caracterización específica en cada caso. No obstante, estas NP aunque no sean manufacturadas con un propósito, pueden generar impactos negativos en la salud y en el medio ambiente por la capacidad de penetración en los sistemas biológicos debido a su tamaño, y por tanto deben ser controladas (Gomes et al., 2013).

La gran variabilidad de las características físicas y químicas de estas nanopartículas no relacionadas directamente con la nanotecnología, así como los posibles procesos generadores hace que, a pesar de los indudables avances que ha habido en los últimos años, sea un campo en el que se debe seguir investigando, puesto que persisten importantes lagunas de conocimiento.

Finalmente cabe destacar las nanopartículas de fondo, que también se pueden encontrar en cantidades más o menos relevantes en todos los escenarios, incluso en interiores por infiltración de aire exterior. Normalmente este fondo está producido por procesos de alta energía como la combustión por el tráfico con NP de 20-30 nm (Viitanen et al., 2017), la conversión de gases en partículas (Hmeri et al., 2009), los procesos de nucleación o los procesos fotoquímicos (Kulmala & Kerminen, 2008). En consecuencia, a la hora de diseñar metodologías de caracterización de escenarios reales es importante considerar este fondo para poder realizar una correcta interpretación de los resultados.

1.3. Contaminantes trazadores del tráfico

1.3.1. NO₂

Como se ha comentado anteriormente, los contaminantes atmosféricos incluyen no sólo el material particulado, sino también aquellos compuestos gaseosos que no existen de forma natural en la atmosfera, o bien existen, pero a causa de la emisión por actividades antrópicas o naturales aumentan su contenido alterando la composición de la atmósfera, causando un impacto potencial sobre la salud de las personas y/o el medio ambiente. Los gases contaminantes más importantes, para los que se establecen valores límite en calidad del aire y en exposición laboral son el monóxido de carbono (CO), los compuestos orgánicos volátiles (COVs), los óxidos de nitrógeno (NO_x), los óxidos de azufre (SO_x) y el ozono (O₃).

En esta Tesis Doctoral se ha estudiado los óxidos de nitrógeno (NO_x), para la determinación del impacto de la emisión de la combustión de combustibles fósiles.

Los óxidos de nitrógeno se liberan a la atmósfera a partir de fuentes naturales y antropogénicas. Los gases de nitrógeno más comunes liberados a la atmósfera son el óxido nitroso (N_2O) y el dióxido de nitrógeno (NO_2).

El dióxido de nitrógeno (NO_2) es un gas de color marrón rojizo, muy reactivo, que se forma en el aire mediante la oxidación del óxido nítrico (NO). Los óxidos de nitrógeno (NO_x), término utilizado para describir la suma de NO , NO_2 y otros óxidos de nitrógeno, desempeñan un papel fundamental en la formación de ozono (Keuken et al, 2009). Las principales fuentes de NO_x de origen antropogénico son los procesos de combustión a alta temperatura, como los que se producen en los automóviles y las centrales eléctricas (Amato et al., 2019; Benavides et al., 2021; Kodama et al., 2002). Aunque la producción de este gas es limitada existen industrias que lo usan como intermediario químico como por ejemplo para la obtención de ácido nítrico y fertilizantes (Houlden et al., 1990; Keuken et al., 2009).

Los procesos de combustión liberan principalmente óxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2). La composición exacta de los óxidos de nitrógeno emitidos por los procesos de combustión varía con la temperatura y condiciones locales del proceso de combustión, aunque suele ser mayor la presencia de NO en origen. Al igual que el azufre, el ciclo global moderno del nitrógeno es muy diferente del ciclo del nitrógeno "preindustrial". La diferencia radica en la gran cantidad de nitrógeno que se añade a la atmósfera a través de los procesos de combustión. Los excesos de óxidos de nitrógeno atmosférico contribuyen a la lluvia ácida del mismo modo que lo hace el exceso de óxidos de azufre. Por otra parte, las concentraciones de NO_2 , teniendo en cuenta el valor guía anual de la OMS (valor límite anual de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Directiva 2008/50/CE) se estima que causa alrededor de 50.000 muertes prematuras, dado que es un gas que provoca irritaciones e inflamaciones de las vías respiratorias (Khomenko et al., 2021).

Estudios recientes en puertos europeos (Ledoux et al., 2018; Sorte et al., 2019), indican que en las zonas portuarias y colindantes se pueden encontrar incrementos significativos de las concentraciones ambientales de NO_x causadas por las emisiones de combustión en embarcaciones marítimas, tanto en las operaciones de navegación como en las maniobras en el interior de los puertos, así como debidas al uso de maquinaria pesada y al tráfico inducido de vehículos pesados. Esta afección en los puertos impacta sobre todo en la calidad del aire interno y colindante, pero también incrementa la exposición profesional de los trabajadores del propio puerto. Aparte de este escenario exterior, la exposición profesional a óxidos de nitrógeno es especialmente crítica en espacios confinados o semiconfinados en los que operan equipos de combustión en zonas con escasa ventilación, en operaciones de soldadura o debidas a la emisión de humos de motores diésel. El NO_2 actúa principalmente como un

irritante que afecta a la mucosa de los ojos, la nariz, la garganta y las vías respiratorias superiores, y que en concentraciones elevada puede llegar a provocar edemas pulmonares.

1.3.2. *Black Carbon (BC)*

El carbono negro, también conocido como Black Carbon (BC) en inglés, es un tipo de partícula de carbono finamente dividida que se produce durante la combustión incompleta de materiales orgánicos, como el carbón, el petróleo, la madera y otros combustibles fósiles (Goldberg, 1985). A diferencia del dióxido de carbono (CO_2), que es un gas de efecto invernadero a largo plazo, el carbono negro es considerado un contaminante climático de vida corta (Kuhlbusch, 1998). En escenarios industriales también encontramos concentraciones de este tipo de contaminante por el uso de transporte interno como camiones o elevadores diésel (López et al., 2022).

El BC también tiene efectos significativos en la calidad del aire y la salud humana. Debido a su pequeño tamaño y su capacidad para penetrar profundamente en los pulmones, puede causar enfermedades respiratorias y cardiovasculares, así como reducir la visibilidad y dañar los ecosistemas (Janssen et al., 2012; Bové et al., 2019; Kirrane et al., 2019).

El control y la reducción de las emisiones de carbono negro se han convertido en un objetivo importante para mitigar y mejorar la calidad del aire. Se han propuesto diversas medidas para reducir las emisiones de carbono negro, como la adopción de tecnologías más limpias en los sectores de transporte y energía, la promoción de la eficiencia energética, el uso de combustibles más limpios y la mejora de los estándares de emisiones (Griehop et al., 2009; Kopp & Mauzerall, 2010; Viana, de Leeuw, et al., 2020).

1.4. Efectos sobre la salud

1.4.1. *Material particulado*

La exposición al material particulado, como consecuencia de la contaminación atmosférica, es conocida como un factor de riesgo para la salud, como enfermedades respiratorias y cardiovasculares (Gakidou et al., 2017; Landrigan et al., 2018; WHO, 2022) o incrementos de la mortalidad cardiovascular y respiratoria (Fang et al., 2010; Ibfelt et al., 2010; Kreatsoulas & Anand, 2010). El impacto de las partículas en la salud humana está relacionado con su tamaño, distribución granulométrica, morfología, área y química superficial (por ejemplo, con presencia de cargas o radicales libres), estado de aglomeración, composición química y estado cristalino (Hinds & Zhu, 2022). Según la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA, 2019), en 2019 las concentraciones de PM superaron los valores límite de la UE en gran parte

de Europa y se estima que, en este mismo año, aproximadamente 307000 muertes prematuras podían atribuirse a PM_{2.5} en la EU-27.

En entornos ocupacionales los trabajadores se encuentran generalmente próximos a las fuentes emisoras (campo cercano), por ello la exposición a PM puede diferir notablemente de la exposición ambiental (campo lejano) tanto en composición química, en frecuencia como en la duración y en concentración de partículas, que también suele ser mayor que las concentraciones en el aire ambiente (Fang et al., 2010). Estas diferencias requieren evaluaciones específicas de la exposición de los trabajadores, ya que pueden tener diferentes implicaciones para la salud. Se ha observado un aumento del riesgo de cardiopatía isquémica y de enfermedades cardiovasculares en trabajadores mineros, trabajadores expuestos a sílice cristalina respirable, exposición a gases de escape diésel y polvo inorgánico, trabajadores de la construcción, del metal y del asfalto, y operadores de maquinaria pesada, entre otras (J. Chen et al., 2022; Arottki et al., 2013; Kuempel et al., 2003).

1.4.2. Exposición a nanopartículas

La exposición a partículas < 100 nm se ha observado que produce respuestas tales como inflamación pulmonar, fibrosis pulmonar, disminución de la función pulmonar, cardiopatías y enfermedades cardiovasculares (Donaldson et al., 2002). Los efectos adversos para la salud se relacionan con su reducido tamaño, ya que, por una parte logran alcanzar las zonas más profundas del tracto respiratorio (zona alveolar) (Oberdörster et al., 2005), y por la otra, los mecanismos de depuración mucociliar no son efectivos para eliminarlas de las vías respiratorias. El mecanismo más efectivo de depuración de NP en el alvéolo es a través de los macrófagos, pero pueden transferirse a otros órganos del cuerpo con mayor facilidad que las partículas de mayor tamaño (Behrens et al. 2002, Aitken et al. 2004).

Actualmente es conocido, que la población en general sufre a una exposición crónica a partículas ultrafinas suspendidas en el aire, debida fundamentalmente a la combustión de carburantes (Zhu et al., 2016). No obstante, en la exposición laboral pueden existir elevadas exposiciones a NP, que, debido a su mayor tiempo de retención con respecto a los aerosoles más gruesos, pueden provocar una alteración de los macrófagos, lo que induce a inflamación de las vías respiratorias (Saber et al. 2014), penetración de las NP a través de las células epiteliales hasta el torrente sanguíneo (Gilmour et al. 2004) e incluso translocación cerebral (Oberdörster et al. 2004, Donaldson et al. 2005, Knol et al. 2009).

1.4.3. Evaluación de impactos sobre la salud humana

La evaluación del efecto de las sustancias extrañas en el cuerpo que pueden afectar a la salud humana, denominadas en toxicología xenobióticos (McLachlan, 1993), suponen un reto

extraordinario, sobre todo en exposiciones a concentraciones relativamente bajas y/o cuando producen efectos crónicos. Este es el escenario más habitual en exposición ambiental. En exposición laboral, es más probable encontrar exposiciones elevadas que pueden causar efectos agudos, siendo en estos casos posiblemente más sencillo identificar la causa.

Actualmente se dispone de un corpus sustancial de datos de pruebas de toxicidad para un número elevado de sustancias (por ejemplo, 890909 registros de pruebas de ecotoxicidad para 11320 sustancias químicas en la base de datos de la USEPA Ecotox⁷). Por otra parte, los objetivos de diferentes iniciativas regulatorias (como por ejemplo el REACH - Registro, Evaluación, Autorización Restricción de Sustancias Químicas en la Unión Europea), tienen como finalidad reducir el uso de ensayos con animales vivos, aumentar los ensayos *in vitro*, utilizar métodos de datos cruzados sobre sustancias químicas, etc. No obstante, el uso de modelos computacionales para estimar los resultados adversos y los riesgos sobre la salud, aunque es un campo en constante crecimiento, no está suficientemente maduro y tiene un uso todavía relativamente restringido (McCarty et al., 2018).

La evaluación de los efectos de la exposición a material particulado (incluyendo NP) es particularmente compleja, por las variables intrínsecas al PM comentadas anteriormente (tamaño de partícula, composición química, etc.). La evaluación a los efectos potenciales de la exposición se debe realizar caso por caso y utilizando una combinación de distintas metodologías, puesto que todas ellas cuentan con ventajas y limitaciones, aunque los métodos experimentales siguen siendo los más utilizados.

Las metodologías más utilizadas para evaluar el efecto sobre la salud del PM se pueden agrupar de forma simplificada de la siguiente manera : i) estudios epidemiológicos (Beelen et al., 2014; Gomes et al., 2013; Götschi et al., 2008; Raaschou-Nielsen et al., 2013; Sunyer & Basagaña, 2001), ii) estudios experimentales de toxicología donde se estudian los efectos de las partículas en laboratorio con animales *in vivo* (Johnston et al., 2000; Lee et al., 1985; Zheng et al., 2016) con células *in vitro* (Bessa et al., 2020, 2021, 2022) o con métodos acelulares (Trechera et al., 2021; Soltani et al., 2018). iii) estudios de modelización (Hussain et al., 2011; Koivisto et al., 2012).

En esta Tesis Doctoral, como posteriormente se explicará en la metodología, para evaluar la toxicidad del PM en los escenarios estudiados se han utilizado métodos experimentales *in vitro* con células pulmonares cancerígenas (línea celular A549).

⁷ <https://cfpub.epa.gov/ecotox/>

1.5. Legislación

Se considera que el aire limpio es un requisito básico de la salud y el bienestar humano (WHO, 2021). Como se ha comentado anteriormente, la emisión de partículas primarias y secundarias ha aumentado a causa del crecimiento exponencial de la población mundial y de las actividades que conlleva este crecimiento (industrialización, desarrollo tecnológico, explotación intensiva de los recursos, urbanización superficial, etc.). A partir de los años setenta en Europa se empezaron a establecer las primeras leyes referentes a temas medio ambientales. En el año 1987 la Organización Mundial de la Salud (OMS) editó la primera edición de las guías de calidad del aire para Europa en Copenhague.

A nivel estatal en España, la Constitución Española de 1978 reconoce en su artículo 45 el derecho de todos los españoles a disfrutar de un medio ambiente adecuado para el desarrollo de la persona, de igual forma que establece el deber de conservarlo.

La normativa en contaminación del aire tiene como objetivo establecer los niveles considerados como tolerables para la protección del medio ambiente y la salud de la población. Por ello se centra en controlar los niveles de emisión en las fuentes contaminantes y en la mejora de los niveles de calidad del aire para reducir los niveles de exposición en la población.

Hay que tener en cuenta que cuando se habla de contaminación por PM a la hora de redactar legislación se diferencian dos tipos de escenarios:

- **Calidad del aire ambiente**, que hace referencia al aire que respira la población en general en espacios abiertos.
- **Calidad del aire en ambientes laborales industriales o asimilables**, que hace referencia al aire que respira un trabajador, durante periodos de exposición laboral (alrededor de 40 horas semanales).

1.5.1. Calidad del aire ambiente

En el momento de redactar esta Tesis Doctoral (junio de 2023), los límites de emisión en Europa están definidos por la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Esta Directiva recoge valores límite de calidad del aire para las partículas atmosféricas en el aire ambiente y otros contaminantes.

Los límites establecidos para PM y NO₂ son los siguientes:

Para PM_{2.5}:

- Media anual de 25 µg/m³

Para PM₁₀:

- Media anual de 40 µg/m³
- Media diaria de 50 µg/m³

Para NO₂

- Media anual de 40 µg/m³
- Media horaria de 200 µg/m³

No obstante, las últimas recomendaciones de la OMS sobre calidad del aire (2021) proponen valores mucho más restrictivos de estos contaminantes:

Para PM_{2.5}:

- Media anual de 5 µg/m³
- Media diaria de 15 µg/m³

Para PM₁₀:

- Media anual de 15 µg/m³
- Media diaria de 45 µg/m³

Para NO₂:

- Media anual de 10 µg/m³
- Media diaria de 25 µg/m³

En lo que respecta a las partículas ultrafinas, la guía (WHO, 2022) incluye en este término las partículas con un diámetro inferior o igual a 100 nm lo que indica que aunque existen pruebas considerables sobre los efectos toxicológicos, también existe suficiente consenso en afirmar que no hay suficientes evidencias para poder recomendar unos valores guía en calidad del aire.

Tras la propuesta de la OMS, la UE en 2022 ha propuesto una nueva directiva sobre calidad del aire que en principio entraría en vigor en el año 2030 para sustituir a la actual Directiva 2008/50/CE. En esta nueva directiva se pretende acercar los valores límite de calidad del aire vigentes en la UE a los valores recomendados por la OMS, unificar la normativa dispersa en la materia de calidad del aire en la UE, mejorar el marco legislativo (por ejemplo, en relación

con las sanciones y la información al público) y apoyar mejor a las autoridades locales en la consecución de un aire más limpio mediante el refuerzo de la vigilancia, la modelización y los planes de calidad del aire.

En la propuesta de Directiva⁸ los valores límites planteados, que se tendrían que cumplir antes del 1 de enero del 2030, serían los siguientes para los contaminantes considerados:

Para PM_{2.5}:

- Media anual 10 µg/m³
- Media diaria de 25 µg/m³

Parar PM₁₀:

- Media anual 20 µg/m³
- Media diaria de 45 µg/m³

Para NO₂:

- Media anual de 20 µg/m³
- Media diaria de 50 µg/m³
- Media horaria 200 µg/m³

En lo que respecta a las partículas ultrafinas, la propuesta de Directiva Europea de 2022 no establece valores límite ni de referencia en línea con las directrices de la OMS, pero por primera vez fija la necesidad de realizar un control en los puntos críticos donde sea probable que se alcancen concentraciones elevadas de partículas ultrafinas. Entre estos puntos críticos la propuesta cita expresamente las zonas afectadas por puertos e industrias.

1.5.2. Calidad del aire en ambientes laborales industriales con exposición profesional

Para la calidad del aire ambiente en espacios de trabajo, según rige la Directiva 98/24/CE, de la Unión Europea (UE), cada estado miembro de la UE tiene que establecer sus propios límites basados en las directivas. En España, la transposición de esta directiva es el Real Decreto 374/2001, de 6 de abril, sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo, para los que se establecen valores límite de exposición profesional (LEP) que, actualmente están disponibles en la web del Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el trabajo (INSST) y que se actualizan

⁸ https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:2ae4a0cc-55f8-11ed-92ed-01aa75ed71a1.0006.02/DOC_2&format=PDF

anualmente. Se definen dos LEP básicos de exposición ambiental, unos valores límites ambientales para exposiciones de corta duración (periodos de 15 minutos o menores, dependiendo del producto químico, durante el turno de trabajo; VLA-EC®) y unos valores límite ambientales de exposición diaria (considerando periodos de exposición de 8h diarias y 40 h a la semana; VLA-ED®). Estos valores límites se basan en estudios en diferentes lugares de trabajo donde se pueden encontrar los agentes legislados, aunque ciertos estudios piden mayor investigación y un análisis epidemiológico más amplio para una mejor estimación de estos límites (Bravo et al., 2012).

Los LEP de 2022 establecidos por el INSST⁹ para PM y NO₂ son los siguientes:

Fracción inhalable de partículas no específicas (equivalente a PST):

- VLA-ED® =10 mg/m³

Fracción respirable de partículas no específicas (equivalente a PM₄):

- VLA-ED® =3 mg/m³

Para NO₂:

- VLA-ED® =0.96 mg/m³
- VLA-EC® =1.91 mg/m³

○ **Legislación sobre exposición a nanopartículas o partículas ultrafinas**

En las diferentes propuestas normativas analizadas, tanto en calidad del aire ambiente como en exposición profesional, no se establecen valores límite para exposición a NP o partículas ultrafinas, aduciendo falta de información contrastada para alcanzar un consenso internacional. No obstante, existe un gran consenso (Hinds & Zhu, 2022a; Kaluza et al., 2010; Van Broekhuizen, 2013) en considerar la concentración volumétrica del número de partículas como el parámetro más relevante para caracterizar esta exposición, así como la necesidad de disponer de un mayor número de valores e información tanto en calidad del aire ambiente como en exposición profesionales.

Por otra parte, existen iniciativas en las que, aunque no se establecen valores límite o recomendados, sí que se comienzan a fijar valores de referencia a tener en cuenta para valorar diferentes situaciones.

⁹ <https://bdlep.insst.es/LEP/>

Calidad del aire: En las recomendaciones de la OMS (WHO, 2022b) se propone distinguir las zonas de exposición a partículas ultrafinas con los siguientes criterios:

Bajas concentraciones:

- Menos de 1000 #/cm³ (media de 24 horas)

Altas concentraciones:

- Mayores de 10000 #/cm³ (media de 24 horas)
- Mayores de 20000 #/cm³ (media de 1 hora).

Exposición profesional en ambientes industriales o asimilables: En la revisión bibliográfica se han encontrado al menos dos instituciones: el SER (*Social and Economic Council of the Netherlands*) de Holanda y el NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*) de Estados Unidos que han propuesto valores recomendados sobre exposición a nanomateriales basándose en estudios toxicológicos y epidemiológicos. Los valores propuestos discriminan los valores recomendados en función de la naturaleza de las partículas (composición química, densidad y morfología (Tabla 1.2).

Los valores de referencia NRV (*Nano Reference Values*) desarrollados por Van Broekhuizen (2013), se establecieron para disponer de una herramienta de gestión del riesgo de los nanomateriales manufacturados (MNP), para utilizarlos como referencia provisional antes la ausencia de valores límite de exposición profesional formalmente establecidos. Los valores NRV se establecieron fijando la concentración, en número de partículas, necesaria para alcanzar una concentración en masa de 0.1 mg/m³, suponiendo partículas esféricas, de diámetro 100 nm y para un tiempo de exposición de 8 horas (una jornada laboral). Basándose en estos cálculos y fijando dos niveles de densidad de partículas (mayores o menores de 6000 kg/m³) se establecieron dos bandas de riesgo para la exposición a nanopartículas granulares insolubles.

Para escenarios con MNP puras la información sobre la densidad y la biopersistencia se podrá obtener de las fichas de datos de seguridad disponibles, pero en el caso de PGNP, que no tienen unas características previamente conocidas y definidas, el procedimiento habitual consiste en suponer que la emisión del proceso o actividad es una mezcla de diversos componentes, o más concretamente realizar una caracterización en detalle de las NP recolectadas.

Tabla 1.2. Valores de exposición ocupacional recomendados para nanomateriales, según SER (*Social and Economic Council of the Netherlands*) y NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health, USA*). Dónde: NRV: *Nano Reference Value*, y REL: *Recommended Exposure Limit*

Nanomateriales	Límites recomendados	Instituto u organización
Nanomateriales granulares biopersistentes de densidad >6000 kg/m³ (Ag, Au, CeO ₂ , CoO, CuO, Fe, Fe ₃ O ₄ , La, Pb, Sb ₂ O ₅ , SnO ₂).	20000 #/cm ³ (NRV)	SER (2012)
Nanomateriales granulares y fibrosos biopersistentes de densidad <6000 kg/m³ (Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiN, TiO ₂ , ZnO, Carbon negro, C ₆₀ , dendrímeros, poliestireno, nanofibras para las cuales se han descartado efectos similares a los del amianto).	40000 #/cm ³ (NRV)	SER (2012)
Nanofibras rígidas y biopersistentes para las cuales no se descartan efectos similares a los del amianto. (SWCNT, MWCNT, fibras de óxidos metálicos para las cuales no se descartan efectos similares al amianto).	0.01 fibras/cm ³ (NRV)	SER (2012)
Nanomateriales granulares no biopersistentes (Lípidos, NaCl)	Límite de exposición profesional en escala no nanométrica	SER (2012)
TiO₂ ultrafino	0.3 mg/m ³ (REL)	NIOSH (2011)
Nanotubos de carbono y nanofibras	0.001 mg/m ³ (REL)	NIOSH (2013)

1.5.3. Comparativa

En la Tabla 1.3 se muestran los valores límites legislados o recomendados para PM_x, NO₂ y NP, así como una referencia al documento u organismo de referencia.

En dicha Tabla se observan claramente las diferencias entre los valores propuestos para exposición profesional y calidad del aire. En el caso del material particulado, además de valores límite es importante destacar que se utilizan fracciones diferentes como referencia. Estos aspectos ya se han expuesto en los apartados anteriores, por lo que no se comentan de nuevo para evitar repeticiones, pero se considera interesante visualizar estas diferencias dado que habitualmente se abordan de forma diferenciada, a pesar de las sinergias existentes.

Finalmente, cabe resaltar las diferencias entre los valores límite en exposición laboral e incluso en calidad del aire, con los valores recomendados por la OMS: mientras estos últimos se basan estrictamente en criterios de salud, los primeros (valores límite en vigor, tanto en calidad del aire como en exposición profesional) se establecen teniendo en cuenta no sólo criterios de salud, sino que incorporan criterios sociales y económicos.

Tabla 1.3. Valores límite y recomendados en exposición ocupacional y en calidad del aire.

Exposición profesional				Calidad del aire								
Agente químico	Real Decreto 374/2001 (LEP 2002- INSST)		SER (2012)	Directiva 2008/50/CE (2008)			Valor guía OMS (2021)			Propuesta Directiva UE (2030)		
	VLA-ED [®]	VLA-EC [®]	NRV	1h ^a	24h ^b	Anual	1h ^a	24h ^b	Anual	1h ^a	24h ^b	Anual
PM Inhalable (µg/m ³)	10000	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
PM Torácica (µg/m ³)	-	-		-	50	40	-	45	15	-	45	20
PM Respirable (µg/m ³)	3000	-										
-	-	-		-	-	25	-	15	5	-	25	10
NO₂ (µg/m ³)	960	1910		200	-	40	-	25	10	200	50	20
NP (#/cm ³)	-	-	40000 (ρ<6000 kg/m ³)	-	-	-	-	<1000 (baja)	-	-	-	-
	-	-	20000 (ρ>6000 kg/m ³)	-	-	-	>20000 (alta)	>10000 (alta)	-	-	-	-

a: no debe superarse más de una vez por año

b: no puede repetirse más de 18 veces en un año

1.6. Gestión de riesgos

1.6.1. Estrategias de mitigación de la exposición laboral

Para reducir la exposición laboral a agentes químicos es fundamental llevar a cabo una aplicación eficaz de las estrategias de mitigación, para lo que se requiere seguir unos principios generales, con una correcta selección e implementación de medidas adaptadas a cada escenario. Estos principios vienen definidos por los agentes químicos potenciales, por los procesos mecánicos que se realizan, las medidas preventivas y correctoras implantadas, así como por las prácticas operativas.

Las estrategias generales de mitigación, en el caso de abordar escenarios con fuentes de emisión identificadas y conocidas, se basan en elaborar un plan de gestión de riesgos específicos. En el caso de exposición a NP emitidas durante la aplicación, el procesamiento y la manipulación de materiales que las contengan, generalmente se pueden identificar las fuentes de emisión y aplicar eficazmente medidas de mitigación (Fonseca et al., 2018) . En este sentido, cada vez existe una base de datos cuantitativos más amplia (Koivisto et al., 2018) sobre factores de emisión en el procesamiento de materiales que contienen nanopartículas, que puede ayudar a predecir la exposición mediante evaluaciones basadas en modelización. El interés en este campo ha crecido significativamente en los últimos años, incluyendo actividades y escenarios con diferentes materiales y con evaluación de la eficiencia de las medidas de mitigación (Salmatonidis et al., 2019; Fonseca et al., 2015; Kuhlbusch et al., 2011).

No obstante, existen escenarios donde las fuentes y los agentes contaminantes no se encuentran específicamente identificados, por lo que presentan una mayor complejidad para poder implantar estrategias eficaces mitigación. Este es el caso de las actividades de mantenimiento de embarcaciones en astilleros (López et al., 2022). La revisión de la bibliografía más reciente sobre este tipo de escenarios indica que las exposiciones en escenarios reales, por ejemplo, en soldadura, o en procesos térmicos en la industria metalúrgica y cerámica (Salmatonidis, Sanfélix, et al., 2019; Viitanen et al., 2017) son muy significativas, aunque en ocasiones la información acerca de la eficacia de las medidas de mitigación no es suficientemente concluyente. Por otra parte, la aplicación de algunas medidas de alta eficacia ya testadas, como el aislamiento de la fuente, no son fáciles de aplicar en escenarios reales en los que se genera emisión de NP y se deben evaluar e implantar medidas alternativas, para garantizar una eficaz protección de los trabajadores en escenarios reales (Salmatonidis et al., 2020; Van Broekhuizen et al., 2012).

Aunque en la bibliografía (Koivisto et al., 2018; Ribalta, Viana, et al., 2019) se ha incrementado el número de trabajos sobre escenarios industriales de exposición potencial a NP, todavía son menos frecuentes que los centrados en exposición a nanopartículas derivados del procesado de ENP. En consecuencia, se evidencia una clara laguna en la investigación sobre el diagnóstico de las emisiones de PGNP y sobre la eficacia de las estrategias de mitigación en instalaciones reales a escala industrial. En esta Tesis Doctoral se intentará contribuir a mejorar este conocimiento.

Finalmente, una revisión de las estrategias con control a la exposición de la población por agentes químicos (no sólo NP), muestra cómo los estudios sobre exposición laboral y sobre calidad del aire (exposición de la población general) se realizan de forma independiente, con mínimas interacciones, incluso utilizando métricas diferentes, como por ejemplo la fracción respirable (en exposición laboral), frente a PM_{10} o $PM_{2.5}$ en calidad del aire. Este aspecto es especialmente destacable cuando se aborda el estudio de escenarios laborales que presentan interacciones con la calidad del aire, como es el caso de las zonas portuarias cercanas a poblaciones o zonas urbanas. En este trabajo, se intenta abordar este problema, analizando las posibles interacciones entre calidad del aire y exposición profesional.

1.6.2. Jerarquía de control en la gestión de riesgos

La obligación de realizar una gestión activa de los riesgos laborales, basada en una planificación de la prevención y no en un mero cumplimiento de unos requisitos administrativos o la corrección de situaciones de riesgo manifiestamente peligrosas, ha sido promovida y adoptada a nivel internacional por la Organización Internacional del Trabajo (OIT). En la Unión Europea, la filosofía basada en la prevención de riesgos laborales se articuló a través de la Directiva marco (Directiva 89/391/CEE) que en España se transpuso mediante la Ley de prevención de riesgos laborales (Ley 31/1995).

El enfoque básico de la gestión de riesgos se basa en una jerarquía de controles, que con ligeras modificaciones es aceptada y está incluida en la norma ISO 45001. En la Figura 1.3 se indican en forma de pirámide los distintos niveles de la jerarquía de control propuestos. La clasificación es meramente formal para ayudar en el proceso de decisiones, pero, en ocasiones, la frontera entre unas medidas y otras no es tan nítida. Las etapas jerarquizadas en cuatro niveles son:

- **Eliminación-sustitución.** La eliminación de la fuente contaminante es el nivel más alto de la jerarquía. Es consecuencia de la filosofía de prevención o de control del riesgo en el origen. La sustitución de la fuente supone reemplazar la fuente por otra que tenga un papel similar en el proceso pero que elimine o minimice el riesgo, Dependiendo del tipo de fuente

(proceso o material) esta medida puede implicar adoptar una nueva tecnología, un nuevo proceso, o usar una sustancia más segura.

- **Controles basados en la ingeniería.** En esta categoría se incluyen dos tipos de intervenciones (i) las destinadas a mejorar el diseño de las instalaciones y el desarrollo de procesos más seguros; y (ii) las orientadas a la instalación de sistemas específicos como una ventilación general (natural o forzada), sistemas de extracción localizados, cerramiento o aislamiento de la fuente, etc.
- **Controles administrativos.** Con estas medidas se pretende limitar la exposición potencial mediante señalización, establecimiento de protocolos de buenas prácticas, limitación de acceso a determinadas zonas, etc.
- **Uso de equipos de protección individual (EPI).** Esta medida se encuentra en el nivel más bajo de la jerarquía, porque supone de alguna manera la aceptación de que existe un riesgo residual que no se puede eliminar de forma eficaz, al menos totalmente. Los EPI incluyen dispositivos de protección contra la exposición por inhalación (por ejemplo, mascarillas, respiradores, cascos), pero también guantes y ropa como protección contra la exposición dérmica.

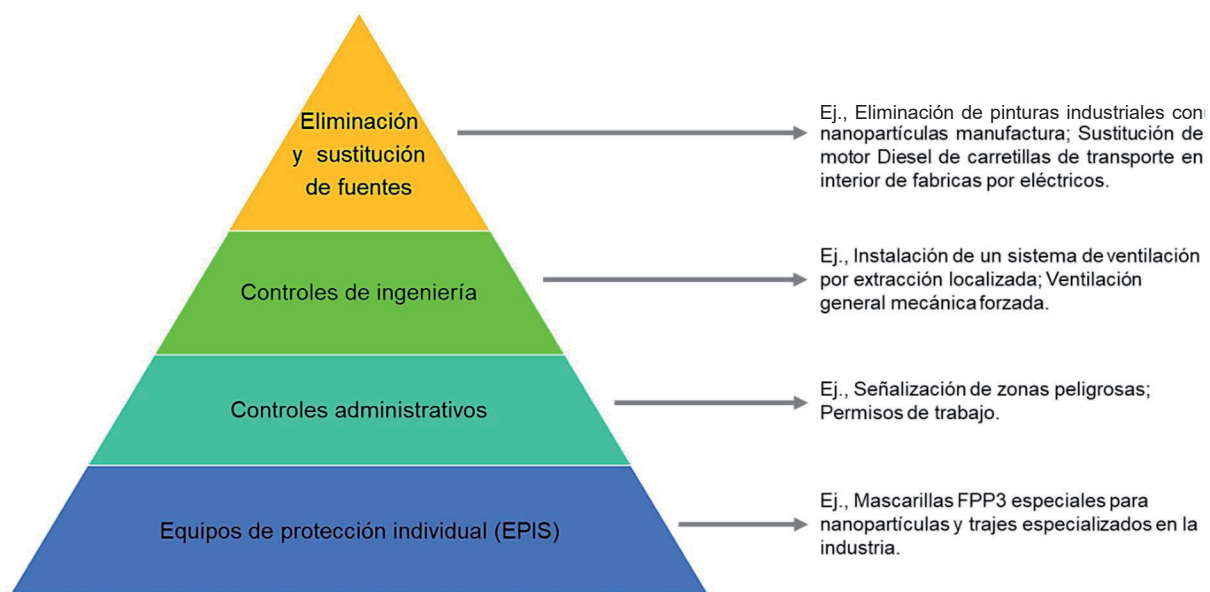


Figura 1.3. Pirámide de la jerarquía de control de riesgos laborales. Elaboración propia a partir de la propuesta en la OSHA, 4500.1

1.7. Estado del arte. Justificación de los escenarios estudiados

En la revisión bibliográfica realizada en la presente Tesis Doctoral se han puesto de manifiesto diversas lagunas de conocimiento referentes de la literatura disponible sobre exposición a partículas y agentes químicos en exposición profesional, en particular en estudios sobre exposición potencial a NP en escenarios industriales reales. Dicha revisión dio lugar a la presente selección de escenarios de estudio, basada en los siguientes criterios básicos:

- **Seleccionar escenarios industriales reales.** El desarrollo de estudios experimentales científicos en escenarios reales entraña grandes dificultades prácticas, tanto desde el punto de vista de gestión (problemas de confidencialidad, la existencia de un marco legal que orienta los estudios al mero cumplimiento de los valores límite sin desarrollar un análisis profundo de las fuentes y/o de los parámetros no legislados, acceso a la información sobre materias primas y materiales procesados, etc.); como metodológico (acceso a las instalaciones en condiciones de operación industrial, obtener muestras representativas de la actividad, conocer los regímenes de trabajo, etc.); como por la diversidad de los mismos (confinados, abiertos o semiconfinados). Como resultado, muchos estudios se realizan en laboratorio o planta piloto o se basan en simulaciones a través de diferentes técnicas de modelización.
- **Incluir escenarios confinados, semiconfinados y abiertos.** En los estudios sobre exposición en escenarios industriales o en calidad del aire, se toman como referencia diferentes valores y métricas, e incluso metodologías totalmente distintas. Los escenarios confinados y semiconfinados se suelen abordar con metodologías de higiene industrial (Ribalta, Koivisto, et al., 2019; Salmatonidis, Sanfélix, et al., 2019) y los abiertos con metodologías de calidad del aire (Monfort et al., 2011). No obstante, como se ha indicado a lo largo de la Introducción, existen muchas situaciones prácticas en las que estos escenarios no son completamente independientes, sino que presentan fuertes interacciones entre sí, por lo que se considera esencial desarrollar estudios que integren, al menos parcialmente, ambos enfoques, tanto desde el punto de vista metodológico como de análisis de resultados.
- **Incluir el estudio de NP en escenarios con y sin presencia de ENP.** Un problema creciente en la exposición laboral a agentes químicos es la presencia de aditivos que incluyen ENP en algunas materias primas o materiales, que en concentración másica pueden ser compuestos minoritarios, pero pueden tener un notable impacto desde el punto de vista de la exposición profesional, en las fases de fabricación, uso y de fin de uso (fin de vida cuando se convierten en materiales residuales). Por otra parte, la revisión

bibliográfica indica que la presencia de PGNP y los niveles de fondo de NP no pueden descartarse a priori en casi ningún escenario industrial, por lo que en todos los escenarios se ha incluido esta caracterización.

Para seleccionar los escenarios estudiados en esta Tesis Doctoral se han tenido en cuenta todos estos factores, junto con los criterios prácticos necesarios de tener acceso físico a los escenarios industriales. Para ello es fundamental contar con empresas dispuestas a participar en un estudio de estas características que muestren suficiente sensibilidad como para desarrollarlo en sus instalaciones, que permitan el acceso a sus procesos en condiciones habituales de operación, y que faciliten la información disponible, así como la publicación posterior de los resultados obtenidos. Finalmente, durante la realización de esta Tesis, basada en el desarrollo de campañas experimentales, ha existido una importante barrera en las restricciones sanitarias impuestas como consecuencia de la crisis de la pandemia de la COVID-19. Estas restricciones, en vigor desde el inicio de esta Tesis, tuvieron un impacto significativo en la programación de dichas campañas y obligaron a introducir cambios con el fin de adaptarse al máximo a la situación. A pesar de ello, se han podido desarrollar trabajos en escenarios que pueden considerarse representativos cumpliendo los criterios previstos en la programación inicial del trabajo: 1) escenarios reales a escala industrial; 2) contemplar escenarios confinados, semiconfinados y abiertos; 3) incluir escenarios con y sin presencia de ENP.

1.8. Motivaciones del estudio

En la revisión bibliográfica realizada y expuesta en los apartados anteriores se observó una serie de aspectos específicos en los que se consideró de interés avanzar, dado que existen lagunas de conocimiento relevantes

A pesar de la bibliografía existente y presentada en las anteriores secciones, se considera necesario avanzar en el conocimiento de aspectos como:

- Lagunas de conocimiento en cuanto a los niveles de exposición a aerosoles, y en particular a NP, en numerosos ambientes laborales que tienen un notable interés: i) por ser zonas críticas por sus potenciales interacciones con la calidad del aire (por ejemplo, zonas portuarias); ii) por el uso creciente de materiales que incorporan NP en ambientes confinados (por ejemplo, durante el mantenimiento de embarcaciones recreativas); y iii) por ser escenarios poco habituales en países desarrollados y con una tendencia al crecimiento y a la liberación de contaminantes emergentes (por ejemplo, instalaciones de gestión de residuos eléctricos y electrónicos).
- Ausencia de evaluaciones, en estos escenarios, de las posibles interacciones entre calidad del aire (en ambientes exteriores, o *outdoor*) y exposición profesional (en ambientes interiores y exteriores, o *indoor/outdoor*), con especial énfasis en NP. Asimismo, es necesario profundizar en los mecanismos de emisión de NP en los diferentes tipos de actividades incluidas en los escenarios estudiados.
- Incertidumbre acerca de la presencia de contaminantes críticos y emergentes en escenarios bajo condiciones de operación reales, aplicando metodologías apropiadas para su caracterización. En particular, además del material particulado se plantea evaluar la potencial exposición a otros contaminantes críticos como son: carbono negro, trazadores metálicos y especies orgánicas (plastificantes y retardantes de llama). El objetivo último será identificar puntos calientes de emisión que favorezcan la gestión adecuada de las mismas, así como la consecuente mejora de la calidad del aire y de las condiciones de exposición personal.
- Necesidad de mejorar las metodologías de captación y caracterización, con el uso de técnicas e instrumentos de medida basados en diferentes fundamentos, incluyendo la caracterización por tamaño de partícula en fracciones nano y micrométricas.
- Evaluación de metodologías novedosas para evaluar la toxicidad *in vitro* de muestras recogidas en escenarios industriales bajo condiciones de operación reales.
- Evaluar las estrategias de mitigación implantadas a escala industrial, dentro de las limitaciones de su aplicación en el tiempo de ejecución de este trabajo.

Capítulo 2

OBJETIVOS Y ESTRUCTURA



2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA

2.1. Objetivos

A partir de las lagunas de conocimiento y motivaciones descritas en la sección anterior, se han definido los siguientes objetivos específicos para la presente Tesis Doctoral:

1. Avanzar en el conocimiento sobre los procesos de liberación de partículas y sobre las características de emisión, en especial de nanopartículas y otros contaminantes atmosféricos (NO₂) en escenarios de actividad industrial que se encuentran poco explorados en la actualidad. Los trabajos se centraron en dos tipos de actividades industriales: sector portuario y reciclaje de residuos electrónicos.
2. Determinar el impacto de la exposición a nanopartículas sobre la salud humana y el medio ambiente, a través de la caracterización de las propiedades morfológicas, físico-químicas y toxicológicas de dichos aerosoles.
3. Evaluar la aplicación de nuevas metodologías para caracterizar contaminantes particulados convencionales y emergentes, como las nanopartículas, en entornos industriales, así como proporcionar nuevas herramientas en el ámbito de la geoquímica ambiental.
4. Valorar las estrategias de gestión y mitigación implementadas en los escenarios industriales estudiados, así como proporcionar recomendaciones con objeto de minimizar su impacto sobre la exposición profesional y ambiental. Las actividades realizadas en los diferentes escenarios estudiados en el transcurso de esta Tesis son características de los mismos, por lo que es necesario diseñar estrategias de mitigación ad hoc para asegurar su eficacia y su plena integración en los procesos productivos.

Estos objetivos permitirán arrojar luz sobre las propiedades y efectos de los contaminantes estudiados en los entornos industriales estudiados, bajo condiciones de operación reales. Esta es una de las características específicas de los estudios en esta Tesis Doctoral, que presenta condiciones representativas a pesar de las frecuentes limitaciones de acceso a este tipo de instalaciones industriales. Esto se debe, en parte, a la complejidad de acceso físico a estos escenarios, muy restringidos a personal externo a las empresas, y a limitaciones relacionadas con la confidencialidad a la hora de acceder a las instalaciones y transferir los resultados en publicaciones científicas de acceso abierto. Además, como se ha referido en el apartado de Introducción, la ausencia de legislación vinculante específica en escenarios industriales referente a nanopartículas ocasiona que solo los actores industriales con gran sensibilidad en estos temas sean proclives a colaborar con los centros de investigación en

este campo. Es por ello que la colaboración de las empresas involucradas en los trabajos de esta Tesis Doctoral es enormemente apreciada. El desarrollo de este tipo de estudios es fundamental para alcanzar un mayor conocimiento de los factores de riesgo en lo referente a la liberación de estos contaminantes al aire en entornos industriales, en especial las nanopartículas, y así favorecer la creación de un nuevo marco normativo en este ámbito que sea realista a la vez que permita una efectiva protección de la salud ambiental y de los trabajadores.

2.2. Artículos

A continuación, se enumeran los artículos publicados a lo largo de esta Tesis Doctoral junto con un resumen de cada uno de ellos y una descripción de la contribución de la autora a cada estudio.

2.2.1. Artículo I:

“Particle release from refit operations in shipyards: Exposure, toxicity and environmental implications”

Maria López, Ana López Lilao, Carla Ribalta, Yolanda Martínez, Núria Piña, Arantxa Ballesteros, Carlos Fito, Kirsten Koehler, Ashley Newton, Eliseo Monfort, Mar Viana.

- Publicado en la revista *Science of the Total Environment* el 9 de septiembre del 2021.
- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150216>
- Factor de impacto de la revista: 10.754
- Tasa de aceptación: 24%
- Clasificación de la revista: Q1, D1.

Mi contribución como primera autora en este artículo consistió en participar en las siguientes tareas: trabajo de campo realizado en un taller de reparación de piezas de embarcaciones y en una carpa industrial de mantenimiento de cascos de barcos ambos escenarios situados en el puerto recreativo de Mallorca, análisis de las muestras en laboratorio para la determinación de contenido en metales, análisis de datos con software estadísticos y redacción del borrador original como primera autora y revisión de las versiones sucesivas del artículo.

○ **Resumen:**

Los estudios acerca de la calidad del aire en puertos se centran en las emisiones en puertos procedentes de chimeneas o de operaciones logísticas, pero existen otras actividades como

las actividades de reparación y reacondicionamiento de buques que también son una gran fuente importantes particulado en los puertos de Europa. Las principales actividades incluyen el lijado de la masilla y la pintura con revestimientos antiincrustantes/imprimaciones. El objetivo de este artículo fue evaluar las emisiones de nanopartículas procedentes de las actividades de mantenimiento de yates y su relación con la exposición, la toxicidad y los riesgos para la salud humana y el medio acuático. Para ello se monitorizaron las partículas finas y nanopartículas, su concentración en número y masa de su morfología y su impacto en la exposición.

2.2.2. Artículo II:

“E-waste dismantling as a source of personal exposure and environmental release of fine and ultrafine particles”

Maria López, Cristina Reche, Elisabet Pérez-Albaladejo, Cinta Porte, Aleix Balasch, Eliseo Monfort, Ethel Eljarrat, Mar Viana.

- Publicado en la revista *Science of the Total Environment* el 23 de marzo del 2022.
- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154871>
- Factor de impacto de la revista: 10.754
- Tasa de aceptación: 24%
- Clasificación de la revista: Q1, D1.

Mi contribución como primera autora en este artículo consistió en participar en las siguientes tareas: en trabajo de campo en la planta de reciclaje de material electrónico cerca de Barcelona, análisis en laboratorio de las muestras recogidas para la determinación del contenido en metales, análisis de muestras recogidas en líquido con métodos *in vitro* con células pulmonares (línea A549), análisis de datos con distintos softwares estadísticos y redacción del borrador original como primera autora y revisión de las versiones sucesivas del artículo.

○ **Resumen:**

Los residuos electrónicos son uno de los flujos de residuos que más rápido crecen en la actualidad en el mundo y es por ello que cabe la necesidad de realizar estudios sobre las emisiones de aerosoles de las instalaciones de sus plantas de reciclaje, especialmente en Europa, debido a sus impactos demostrables sobre el medio ambiente y la salud humana. Antes de su reciclado, los componentes de los residuos electrónicos (metales, madera, vidrio, plástico, etc.) se procesan mediante trituración, lijado y desmontaje con motosierra. Estas actividades generan emisiones de partículas que contienen metales, así como sustancias

orgánicas (por ejemplo, retardantes de llama), que tienen un alto potencial de impacto sobre la salud humana, así como de liberación al medio ambiente. En este trabajo, se evaluó la liberación de partículas finas y ultrafinas, y sus impactos en la exposición de los trabajadores. Los parámetros que se evaluaron fueron el carbono negro (BC), las concentraciones en número y masa de partículas y la morfología y composición química de los aerosoles. Los impactos potenciales sobre la salud se evaluaron en términos de citotoxicidad (viabilidad celular) y estrés oxidativo (ROS) en partículas <2 µm recogidas en suspensión líquida.

2.2.3. Artículo III:

“Size-resolved chemical composition and toxicity of particles released from refit operations in shipyards”

Maria López, Ana López Lilao, Fernando Romero, Elisabet Pérez-Albaladejo, Raquel Pinteño, Cinta Porte, Aleix Balasch, Ethel Eljarrat, Mar Viana.

- Publicado en la revista *Science of the Total Environment* el 22 de marzo del 2023.
- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163072>
- Factor de impacto de la revista: 10.754
- Tasa de aceptación: 24%
- Clasificación de la revista Q1, D1

Mi contribución como primera autora en este artículo consistió en participar en las siguientes tareas: trabajo de campo realizado en el puerto recreativo de Mallorca en una carpa industrial durante el lijado de la primera capa de imprimación y pintura de imprimación aplicadas por pulverización, análisis en laboratorio de las muestras recogidas para la determinación del contenido en metales, análisis de muestras recogidas en líquido con métodos *in vitro* con células pulmonares (línea A549), análisis de datos con distintos softwares estadísticos y redacción del borrador original como primera autora y revisión de las versiones sucesivas del artículo.

○ **Resumen:**

Las operaciones de reacondicionamiento y reparación de buques en los astilleros generan emisiones de aerosoles con un elevado potencial de impacto ambiental. Se forman accidentalmente partículas nanométricas, finas y gruesas que contienen metales y que pueden liberarse al aire interior y ambiente y al medio acuático. La comprensión de las propiedades químicas y toxicológicas de los aerosoles en función de su tamaño es clave para reducir los impactos sobre la salud humana y el medio ambiente de las operaciones de reacondicionamiento de buques en los astilleros. El objetivo de este trabajo era profundizar

en el conocimiento de estos impactos, descritos en el artículo I, mediante la caracterización de la composición química de las partículas en función de su tamaño (15 nm - 10 µm), su contenido en ésteres organofosforados (OPE) (por ejemplo, plastificantes) y su potencial citotóxico y genotóxico.

2.2.4. Artículo IV:

“Innovative strategies for air quality monitoring and management in harbour areas”

Maria López, Clara Giner, Fernando Romero, Ana López Lilao, Vicenta Sanfélix, Eliseo Monfort, Mar Viana.

- Próximamente publicado en la revista *International Journal of Environmental Research and Public Health*. En revisión.
- DOI: -
- Factor de impacto de la revista: 4.614
- Tasa de aceptación: 76.2 %
- Clasificación de la revista: Q2

Mi contribución como primera autora en este artículo consistió en participar en las siguientes tareas: trabajo de campo en el puerto de carga y descarga de Castelló de la Plana, análisis en laboratorio de las muestras recogidas para la determinación del contenido en metales, análisis de datos con distintos softwares estadísticos y redacción del borrador original como primera autora y revisión de las versiones sucesivas del artículo.

○ **Resumen:**

Se ha visto en estudios anteriores que las emisiones de contaminantes atmosféricos en puertos van más allá de las emisiones por combustión de chimeneas de buques. Ciertas actividades generan gran cantidad de emisiones de partículas, como es el caso de la manipulación de materiales pulverulentos en puertos. El uso de instrumentación científica de vanguardia en tiempo real para partículas y gases contaminantes no suele ser viable en los puertos debido a su coste y a la necesidad de conocimientos científicos especializados para procesar los datos generados. En consecuencia, estudios recientes se centran en herramientas de modelización de la dispersión a escala local y tecnologías de sensores de bajo coste. Para optimizar la gestión rutinaria de la calidad del aire en las zonas portuarias, se propone que esta se base en la combinación de instrumentación científica de vanguardia con herramientas de bajo coste, aplicadas con diferentes estrategias temporales. Se plantea que los resultados obtenidos pueden ser valiosos para otros tipos de puertos, especialmente los de pasajeros y carga.

2.3. Estructura

El manuscrito de esta Tesis Doctoral se estructura en 7 capítulos. A continuación, se describe a rasgos generales la estructura del manuscrito:

En el capítulo Introducción (1) se ofrece información general sobre los aerosoles, las emisiones de nanopartículas procedentes de procesos industriales, sus efectos asociados sobre la salud, la evaluación de la exposición y las estrategias para minimizar los riesgos laborales. El capítulo actual (2) presenta los objetivos y estructura de la presente Tesis, así como los artículos publicados y la estructura general. En el capítulo 3 se describe la metodología seguida durante las mediciones experimentales, los análisis de laboratorio y estadísticos para el tratamiento de los datos. El capítulo de Resultados (4) presenta los 4 artículos de investigación de los que se compone la Tesis (tres de ellos publicados, uno de ellos en revisión). A continuación, el capítulo Discusión (5) ofrece una interpretación integrada de los resultados de los cuatro artículos. En el capítulo 6 se exponen un resumen de principales conclusiones. Para finalizar, en el capítulo 7 se describen las limitaciones del trabajo actual y las necesidades futuras de la investigación.

Cada una de las publicaciones científicas incluidas en esta Tesis Doctoral aborda al menos uno de los objetivos planteados. A continuación, se muestra la relación entre los objetivos de la Tesis y los artículos en los que se abordan:



Figura 2.1. Ilustración esquemática de los distintos objetivos integrados en las publicaciones científicas.

Capítulo 3

METODOLOGÍA



3. METODOLOGÍA

Consideraciones preliminares

La presente Tesis Doctoral se inició en marzo del año 2020, coincidiendo con el inicio de la pandemia de COVID-19, lo cual repercutió en la planificación del trabajo experimental y de campo. A pesar de que, en su inicio, la Tesis se centraba mayoritariamente en la industria portuaria, las restricciones de movilidad y acceso a instalaciones objeto de estudio hizo necesario ampliar el enfoque del estudio y aplicar la metodología de estudio a otros entornos afectados por la generación incidental de nanopartículas. Es por ello que se amplió el estudio para incluir otro tipo de sectores industriales como el reciclaje de residuos electrónicos. Los muestreos que se realizaron en una planta de reciclaje en Barcelona tuvieron como objetivo experimentar y evaluar la eficacia de metodologías que se aplicaron posteriormente en los escenarios portuarios, concretamente (1) la metodología de recolección de muestras biológicas para la aplicación de ensayos de toxicidad *in vitro* y (2) el uso de sensores de bajo coste para la realización de mapas de concentración de contaminantes con elevada resolución espacio-temporal en áreas portuarias.

3.1. Escenarios de exposición

En esta Tesis se ha monitorizado la exposición personal y la liberación de partículas (gruesas, finas y nanopartículas) procedentes de diferentes actividades industriales. Se seleccionaron tres entornos industriales donde se realizan diferentes actividades: el puerto recreativo de Mallorca, el puerto industrial de Castelló, y una planta de reciclaje de residuos electrónicos. En cada uno de los entornos se caracterizaron diferentes escenarios, siempre bajo las condiciones operativas habituales de cada uno de ellos. Dichos escenarios se clasificaron en función de sus características:

- **Escenario confinado:** escenarios de exposición en interior de estructuras industriales (en inglés, *indoor*). En estos escenarios, aunque puede existir ventilación natural, el sistema de ventilación depende principalmente de la existencia de medios mecánicos de ventilación forzada.
- **Escenario semiconfinado:** escenarios con un cerramiento parcial superior y/o lateral o escenarios asimilables en los que la ventilación natural juega un papel fundamental, como por ejemplo el interior de naves industriales en las que los accesos para vehículos y/o personas se encuentran abiertos de forma casi permanente.

- **Escenarios no confinados o abiertos:** escenarios de liberación de partículas y exposición personal al aire libre (en inglés, *outdoor*). La ventilación depende totalmente de las condiciones meteorológicas y es totalmente natural.

Los diferentes tipos de escenario se evaluaron durante esta Tesis en:

- **Puerto recreativo de Mallorca:** tres escenarios confinados y 1 semiconfinado.
- **Planta de reciclaje de material electrónico:** 1 escenario confinado, 1 escenario semiconfinado y 1 escenario en aire ambiente no confinado.
- **Puerto de carga y descarga de gránulos sólidos de Castelló:** varios escenarios en aire ambiente no confinados.

3.1.1. Puerto recreativo de Mallorca

Las actividades de reparación y mantenimiento de embarcaciones en puerto tienen un potencial elevado para generar emisiones de partículas gruesas, finas y nanopartículas. En el puerto recreativo de Mallorca, comparado con otros puertos del Mediterráneo y de Europa, se desarrolla un volumen elevado de trabajos de reparación de embarcaciones (Balears, 2021). El crecimiento de la industria marítima a nivel mundial se traduce en un aumento del mercado de embarcaciones y por consiguiente el aumento de las actividades de mantenimiento de las mismas. Por lo general, estas actividades siguen un patrón temporal relativamente específico, llevándose a cabo mayoritariamente entre los meses de octubre y abril al tratarse de los meses en los que la navegación recreativa es más limitada debido a las condiciones meteorológicas más adversas en la región mediterránea.

Las tareas de mantenimiento de embarcaciones en el puerto recreativo de Mallorca y su impacto sobre la exposición ocupacional y ambiental a partículas atmosféricas fueron objeto de estudio durante diferentes campañas experimentales y en diferentes ubicaciones:

- **Taller:** la primera campaña experimental (resultados recogidos en el Artículo I) se llevó a cabo en uno de los talleres dedicados al tratamiento de las estructuras desmontables de las embarcaciones, como por ejemplo escotillas, puertas, rejillas de ventilación y otras partes móviles. El muestreo de la primera campaña se llevó a cabo entre los días 19 y 21 de noviembre de 2019, durante la jornada laboral habitual en este sector (8:30h a 14:30h). Las principales actividades realizadas en el taller durante la campaña experimental fueron lijado a mano con papel de lija y lijado a máquina con lijadora orbital eléctrica con discos de P150 (Figura 3.1). También se llevaron a cabo trabajos de revestimiento de piezas con pinturas de imprimación y material de relleno como masillas (U3MP80 y 3MP40). En lo que respecta los sistemas de ventilación se mantuvieron en todo momento las condiciones de operación habituales del taller, con objeto de garantizar la máxima representatividad

de las medidas experimentales. Las puertas al exterior se encontraban abiertas (escenario semiconfinado), facilitando la renovación natural de volumen de aire del taller. Además, las mesas de trabajo estaban equipadas con sistemas de extracción localizada. El número de trabajadores que operaban simultáneamente en el taller variaba entre 3 y 6 por turno. Dos escenarios fueron seleccionados dentro del taller: una sección en el interior del taller en la que se llevaba a cabo el lijado mecánico de piezas y una sección exterior, cercana a la zona de acceso al taller, en la que se llevaba a cabo el lijado manual para el acabado de las piezas. En cada una de estas zonas, la instrumentación de medida se situó en dos puntos ubicados a diferentes distancias de la zona de trabajo. El primero de ellos se encontraba a aproximadamente 1 metro de los operarios (denominado campo cercano o *Near Field*, NF, según Asbach et al., (2017)) y representaba la exposición directa por inhalación, mientras que el segundo se ubicaba a aproximadamente 3-5 metros de la fuente de emisión (denominado campo lejano o *Far Field*, FF).



Figura 3.1. Imágenes del interior del taller y de las diferentes actividades de mantenimiento de piezas móviles de las embarcaciones.

- **Carpa nº1:** la segunda campaña experimental (resultados recogidos en el Artículo I) se centró en una de las carpas industriales en las que se llevan a cabo las actividades de mantenimiento de las embarcaciones (Figura 3.2). Estas carpas, utilizadas como cerramiento en torno a cada embarcación individual, tienen como objetivo minimizar las emisiones de material particulado al aire ambiente en el puerto, así como hacia otras embarcaciones y evitar así la contaminación cruzada e impactos ambientales y sobre los recubrimientos de embarcaciones próximas (pinturas, acabados, etc.). Las dimensiones de las carpas son por tanto variables, en función del tamaño de la embarcación que cada una de ellas cubre. La campaña experimental se realizó entre el 14 y el 16 de enero de 2020, durante la jornada laboral habitual en este sector (de 8:30h a 14:00h). Al tratarse de un espacio confinado es necesario asegurar una correcta renovación del aire interior, lo cual se consigue con un sistema de extractores con ventilación mecánica. Además, los equipos de lijado mecánico llevan acoplado un sistema de extracción localizada en el que

el polvo generado se recoge en una bolsa de aspiración. Las principales actividades desarrolladas en la carpa durante el estudio fueron el lijado del casco con lijas orbitales de diferentes discos (3MP180, 3MP320, 3MP400) para la eliminación del óxido y las capas de pintura residuales, la aplicación de masilla y una capa de pintura de imprimación por pulverización (espray) y el lijado de las capas de imprimación una vez aplicadas para eliminar imperfecciones y favorecer el anclaje de la capa de pintura de acabado. Durante el estudio se contaron 8 y 10 trabajadores por turno. Al igual que en el caso del taller, se muestreó con instrumentos online e impactadores de partículas en dos puntos, NF y FF.

- **Carpa nº2:** la tercera campaña experimental (resultados recogidos en el Artículo III) tuvo como objeto estudiar las actividades llevadas a cabo en una nueva carpa industrial, en una embarcación diferente. Este trabajo experimental se planteó con el objetivo específico de caracterizar las propiedades químicas y toxicológicas de las nanopartículas generadas durante el lijado de la capa de imprimación y pintura (D3001 545, *Snow White* #715338, AWLCAT #2 de espray, y T0001 de rápida evaporación) del casco de la embarcación ya que en la campaña anterior, en la carpa Nr.1, había sido posible observar que la pintura usada para estas actividades contenía nanopartículas manufacturadas (ENP; del inglés *Engineered Nanoparticles*). El lijado de las capas de imprimación y acabado (*top coat*) se llevó a cabo con lijadoras mecánicas (lijadoras orbitales con discos 3MP180, 3MP320, 3MP400). El muestreo de aerosoles se realizó a lo largo de 3 días en marzo de 2021, durante turnos de trabajo de 6 horas. Entre 6 y 8 trabajadores llevaron a cabo los trabajos en cada turno, repartidos entre las 3 alturas de la carpa en las que se trabajó durante el estudio. La carpa industrial estaba estructurada en 4 plantas, tres de las cuales tenían 2 extractores por planta como sistema de ventilación mecánica. El sistema de ventilación constaba de dos entradas de aire exterior y seis ventiladores de salida con filtros para la reducción de la emisión del polvo hacia el exterior. Se establecieron dos puntos de muestreo (P1 y P2) para captar las emisiones de material particulado a medida que los operarios se desplazaban por las cubiertas. Cabe señalar que las distintas actividades no se realizaban en puntos estáticos de cada cubierta, sino que los trabajadores iban avanzando por las cubiertas según iban finalizando los trabajos. Es por ello que se generaba una mezcla de emisiones de aerosoles a lo largo del día entre los distintos puntos y cubiertas de trabajo.



Figura 3.2. Ejemplo de las embarcaciones y carpas industriales en el puerto recreativo de Mallorca. Imágenes tomadas en el interior de una de las carpas mostrando ejemplos de las diferentes actividades llevadas a cabo.

3.1.2. Planta de reciclaje de residuos electrónicos

La generación y el reciclaje de RAEE (Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos) es un tema que está creciendo exponencialmente en la UE y en todo el mundo (Anandh et al., 2021; Baldé et al., 2017). La regulación de esta industria desempeña un papel clave en la agenda medioambiental y de economía circular de la UE (Bruno et al., 2021; Kumar et al., 2017; Tansel, 2017). Esta normativa de la UE obliga a los estados miembros a emprender políticas de reutilización y reciclaje para reintroducir el material reciclado a la cadena industrial. Sin embargo, además de los beneficios evidentes en términos de sostenibilidad ambiental y reducción de residuos, el reciclaje de RAEE supone ciertos riesgos como fuente de contaminantes del aire interior y ambiental debido a su impacto en la exposición humana (Gangwar et al., 2019). Es por ello que la evaluación de los diferentes tipos de contaminantes generados durante el reciclado de residuos electrónicos se está convirtiendo en un tema de investigación candente no sólo en la UE sino en todo el mundo (Baldé et al., 2017; Bi et al., 2010; Bungadaeng et al., 2019; Nti et al., 2020; Perkins et al., 2014). En consecuencia, se eligió como objeto de estudio para la presente Tesis una planta de reciclaje de residuos electrónicos ubicada en el entorno de Barcelona. Este estudio se centró en la caracterización de los procesos de liberación de partículas atmosféricas y en su impacto sobre la exposición ocupacional y ambiental. Uno de los objetivos específicos de la campaña experimental fue definir e implementar las pautas de muestreo de aerosoles en medio líquido (en suspensión) para después realizar análisis toxicológicos in vitro. Esta planta de reciclaje recibe y recicla una amplia gama de residuos de distintos aparatos electrónicos, desde máquinas de juego a televisores, frigoríficos y equipos informáticos, y hasta pequeños aparatos como juguetes o cepillos de dientes eléctricos. Las principales actividades que se llevan a cabo en esta planta de reciclaje son: clasificación manual y mecánica de los desechos, trituración, corte de determinadas piezas con sierra circular (por ejemplo, fleje en los televisores con tubo

catódico), y separación de los distintos componentes (metales, madera, vidrio, etc.) antes de ser reciclados. Todas las fases de tratamiento eran operaciones mecánicas, sin uso de agentes químicos, ni procesos térmicos. Dos campañas de muestreo evaluaron dos escenarios distintos en la misma planta industrial resultados recogidos en el Artículo II):

- **Planta superior:** la primera campaña de muestreo tuvo lugar en octubre de 2021. El escenario de emisión monitorizado fue la planta superior de la fábrica, donde se desmontaban televisores de tubo catódico y pantallas de ordenador. En esta planta se estimó que el intercambio y la renovación de aire eran limitados, aunque no fue posible determinarlos experimentalmente, debido a la ausencia de ventilación mecánica o natural (ventanas/puertas que conectan con el aire exterior). El principal intercambio de aire se producía a través de una abertura (de aproximadamente 1.5 x 2.5 m) en una de las paredes por la que se introducía el material (televisores y demás pantallas) desde la planta baja. Las muestras se recogieron cada día durante uno de los turnos laborales (turno de tarde, de 14:00h a 22:00h). Los equipos de determinación online se operaban durante la jornada completa (2 turnos).
- **Planta baja:** la segunda campaña experimental tuvo lugar en noviembre del 2021 en la planta baja de la misma empresa de reciclaje, donde se realizaba la selección y trituración manual de residuos electrónicos altamente variados (desde impresoras industriales hasta cepillos de dientes eléctricos, cableado eléctrico, máquinas recreativas, etc.). Aunque tampoco estaba equipada con un sistema de ventilación mecánico, la ventilación natural en esta planta era significativamente mayor en comparación con la planta superior, ya que estaba directamente conectada con la entrada donde los camiones descargaban los residuos electrónicos, mediante puertas abiertas (10 x 15 m, aproximadamente). Además, la superficie de la planta baja era aproximadamente el triple que la de la planta superior. Las muestras se recogieron cada día durante uno de los turnos laborales (turno de tarde, de 14:00h a 22:00h), mientras que los equipos de determinación online se operaban durante la jornada completa (2 turnos).

Además de estas ubicaciones interiores, durante ambas campañas se instaló en paralelo un conjunto de instrumentación en un espacio exterior que representaba las concentraciones de fondo (BG de las siglas en inglés *Background*) de la planta, que también estaba influido por el tráfico de vehículos (camiones diésel y carretillas elevadoras diésel que descargaban los residuos). En todas las ubicaciones, los monitores se colocaron uno al lado del otro sobre una mesa a aproximadamente 1.5 m del suelo. Todos los equipos estaban conectados a la corriente eléctrica y cada uno de ellos tomaba muestras de aire a través de tubos conductores individuales (<20 cm de longitud). En los espacios abiertos, las mesas estaban situadas

aproximadamente a 2 m de los trabajadores. En el espacio exterior, la mesa estaba situada cerca de la puerta de entrada a la planta.



Figura 3.3. Imágenes de diferentes escenarios en la planta de reciclaje de residuos electrónicos cerca de Barcelona.

3.1.3. Puerto industrial de Castelló

El tercer escenario en el que se caracterizó la liberación de partículas fue en el puerto de Castelló, donde los trabajos se centraron en la evaluación del impacto ambiental de la gestión de graneles sólidos. Debido a la variedad de fuentes de emisión que afectan a las zonas portuarias y a su variabilidad espacial, estos escenarios se caracterizan por su complejidad a la hora de implementar campañas experimentales. En este estudio se planteó innovar en lo referente a estrategias e instrumentación de muestreo, para después implementarlas en futuros estudios. El uso de instrumentación científica compleja para partículas y gases contaminantes presenta ciertas limitaciones en zonas portuarias, debido a su elevada complejidad técnica y coste económico, y es por ello que se planteó el uso de sensores de bajo coste como alternativa. Además, los sensores son una herramienta factible para determinadas industrias, donde los instrumentos convencionales pueden resultar excesivamente invasivos e interferir con los operarios y/o los procesos productivos.

La campaña experimental se llevó a cabo durante dos semanas en julio de 2021, en las dos dársenas del puerto y con el objetivo de monitorizar las actividades sensibles a la emisión de partículas que se realizan con mayor frecuencia (carga y descarga de material pulverulento a granel) incluyendo los diferentes tipos de material que se descarga (arcillas, feldespatos, cereales, etc.) e incluso la influencia del tráfico rodado dentro del área portuaria. En base al mapa de actividades en ambas dársenas y a criterios puramente técnicos (disponibilidad de conexión eléctrica, mínima interferencia con las actividades del puerto, etc.) se seleccionaron ocho puntos de medida en cada uno de los cuales se instalaron, durante dos semanas, un

dosímetro pasivo de NO_2 y un sensor de bajo coste *PurpleAir* (para determinar concentraciones ambientales de $\text{PM}_{2.5}$). Además, en tres puntos adicionales se colocaron captadores de alto volumen para la posterior caracterización en laboratorio de la composición química del material particulado recogido. Finalmente, los datos de $\text{PM}_{2.5}$ obtenidos con los sensores de bajo coste se complementaron con resultados de concentración en masa y número de partículas y distribución granulométrica obtenidos con instrumentación online, durante 2 días de medida, para disponer de información acerca de puntos calientes de emisión de estos contaminantes.



Figura 3.4. Imágenes de diferentes actividades de carga y descarga en el puerto de Castelló.

3.2. Determinaciones en tiempo real (*online*): equipos de monitorización

Para la monitorización de las concentraciones de material particulado y compuestos gaseosos en todas las campañas experimentales de esta Tesis se utilizó instrumentación de medida en tiempo real (*online*; Tabla 3.1). Los parámetros evaluados fueron la concentración en número de partículas (N), la concentración en masa de partículas de distintas fracciones granulométricas (PM), el diámetro aerodinámico promedio de partícula (D_p), la distribución de tamaños de partícula y finalmente, la concentración en masa de carbono negro (*black carbon*; BC).

Tabla 3.1. Instrumentación online utilizada en las campañas experimentales de medida. N: concentración en número de partículas; PM: concentración másica de material particulado; D_p: diámetro aerodinámico promedio de las partículas. BC: black carbon.

Instrumento	Parámetro de medida	Fabricación	Caudal (l/min)	Rango monitorizado de diámetros de partícula	Rango de concentración	Resolución temporal	Artículo
Light Scattering Laser Photometer (DustTrak™ DRX aerosol monitor TSI Model 8533)	PM	TSI Inc., Shoreview, MN, USA	3	PM ₁₀ , PM ₄ , PM _{2.5} y PM ₁	0.001 -150 #/m ³	1 min	II
Electrical Mobility Spectrometer (NanoScan SMPS TSI Model 3910)	N y D _p	TSI Inc., Shoreview, MN, USA	0.75	10-420 nm (13 canales)	100-10 ⁵ #/cm ³	1min	I, II, III, IV
Optical Particle Sizer (OPS , TSI Model 3330)	N	TSI Inc., Shoreview, MN, USA	1	0.3-10 µm (16 canales)	0- 3x10 ³ #/cm ³	1 min	II
Mini Laser Aerosol Spectrometer (Grimm Mini-LAS)	PM	Grimm Aerosol Technik, Ainring, Germany	1.2	0.25-32 µm	0.1 µg/m ³ – 100 mg/m ³	6 s	I, III, IV
Mini Wide Range Aerosol Spectrometer (Mini-WRAS 1371)	N y PM	Grimm Aerosol Technik, Ainring, Germany	1.2	10nm- 35µm	0.1 µg/m ³ – 100 mg/m ³ 3x10 ³ - 5x10 ⁵ #/cm ³ (detección eléctrica) 0-3x10 ⁶ #/l (detección óptica)	1min	I, III
Diffusion Size Classifier Miniature (DiSCmini Matter Aerosol AG)	N y D _p	Testo, Wohlen, Switzerland	1	10-700 nm	10 ³ -10 ⁶ #/cm ³	1s	I, II
MicroAeth® AE51 Black Carbon	BC	Aethlabs, California, USA	0.05 - 0.1	-	<1 mg BC/m ³	1min	II
Outdoor Air Quality Monitor / PurpleAir PA-II	PM _{2.5}	PurpleAir Inc., USA	0.1	0.3-100 µm	0 to 500 µg/m ³	2min	IV

A continuación, se describen en detalle los instrumentos de la Tabla 3.1:

3.2.1. Determinación óptica de la concentración de partículas

Las técnicas de detección óptica se basan en la determinación de la dispersión de la luz por las partículas tras interactuar con una fuente luminosa, generalmente un haz láser o fuente de luz. En los instrumentos ópticos, el haz se genera mediante un láser de diodo y se hace pasar a través de una lente para crear una fina lámina de luz que ilumina el aerosol. A continuación, la luz dispersada por las partículas es captada por un espejo, que enfoca la luz sobre un fotodetector. Por último, se cuenta el pulso de luz dispersada de cada partícula y se clasifica la intensidad de su señal en función del tamaño de la partícula. El fotómetro láser o el haz de luz es continuo y proyecta un ángulo de 90° con respecto al haz de dispersión (Figura 3.5). La dispersión de luz en tiempo real permite determinar concentraciones de fracciones de partículas en función de su granulometría.

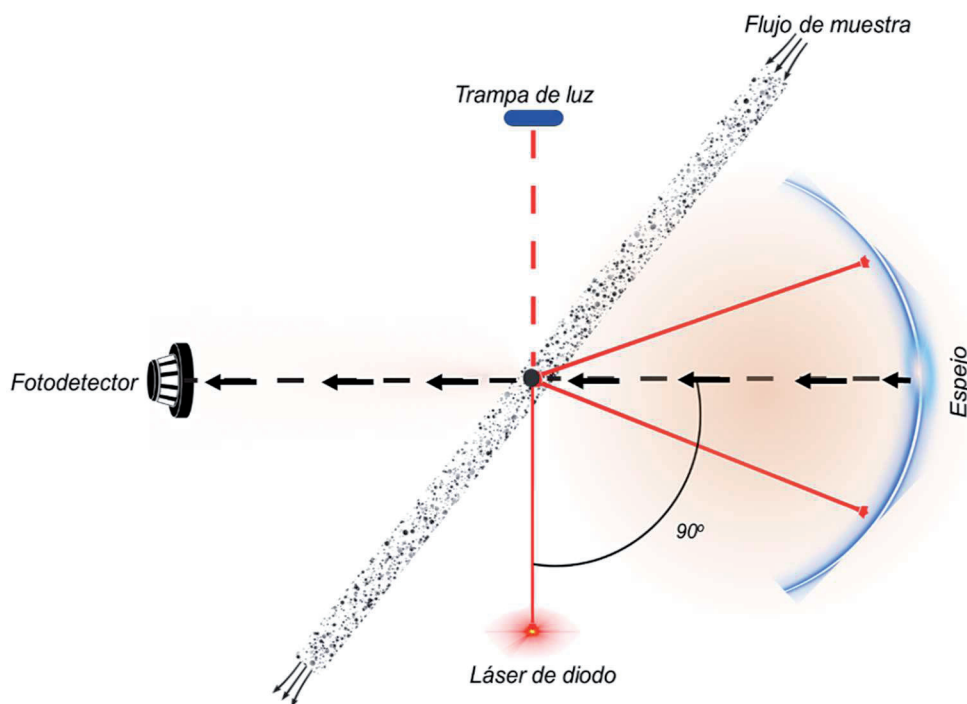


Figura 3.5. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro láser en los instrumentos de detección óptica. (modificado de TSI Inc¹.)

¹ <https://tsi.com/products/aerosol-and-dust-monitors/>

Los equipos utilizados en esta Tesis que se basan en esta técnica son *DustTrak DRX* (Tabla 3.1) para la determinación de la concentración másica de partículas, NanoScan SMPS y *Optical Particle Sizer* (OPS) para la determinación de la concentración en número de partículas y Mini-LAS y Mini-WRAS para la determinación de ambos parámetros.

El equipo Mini-WRAS también incluye un electrómetro de copa de Faraday para la determinación de nanopartículas en el rango 10nm- 200nm.

3.2.2. Contador de partículas portátil (DISCmini)

El equipo DiSCmini (*Diffusion Size Classifier Miniature*) es un instrumento portátil que determina el número de partículas y su diámetro aerodinámico promedio en el rango 10-700 nm. El principio de medida se basa en la carga unipolar eléctrica de los aerosoles a partir de un cargador de corona. Tras la carga de las partículas, el exceso de iones se elimina en una trampa de iones y las partículas se detectan en dos etapas mediante electrómetros (difusión y filtro), lo que permite clasificar y contar las partículas. En la primera etapa, las partículas de menor diámetro se depositan sobre rejillas de acero por difusión (etapa de difusión en Figura 3.6) y se contabilizan eléctricamente por un electrodo de alta sensibilidad. Las partículas restantes pasan a la etapa de filtrado, donde el equipo las detecta como una corriente eléctrica al igual que en la etapa anterior. La relación de estas dos corrientes es una medida del tamaño medio de las partículas determinada durante la calibración del instrumento. Las partículas de menor diámetro tienen un coeficiente de difusión mayor y por tanto es más probable que se recojan en la etapa de difusión, mientras que las partículas mayores es más probable que se recojan en la etapa de filtrado. La corriente total se calcula en función del diámetro de las partículas y el caudal de aspiración.

A pesar de que el DiscMini tiene la ventaja de ser un instrumento portátil y de uso sencillo para determinar la exposición personal a partículas ultrafinas y nanopartículas, también cuenta con limitaciones relevantes. Cuando los aerosoles presentan una distribución de tamaños amplia y concentraciones elevadas de partículas gruesas ($>1 \mu\text{m}$) se han detectado interferencias en la lectura del equipo, de modo que éste sobreestima la concentración en el número y en el diámetro de las partículas (Ribalta, Viana, et al., 2019). Este tipo de interferencia se detectó también en la presente Tesis (Artículo II).

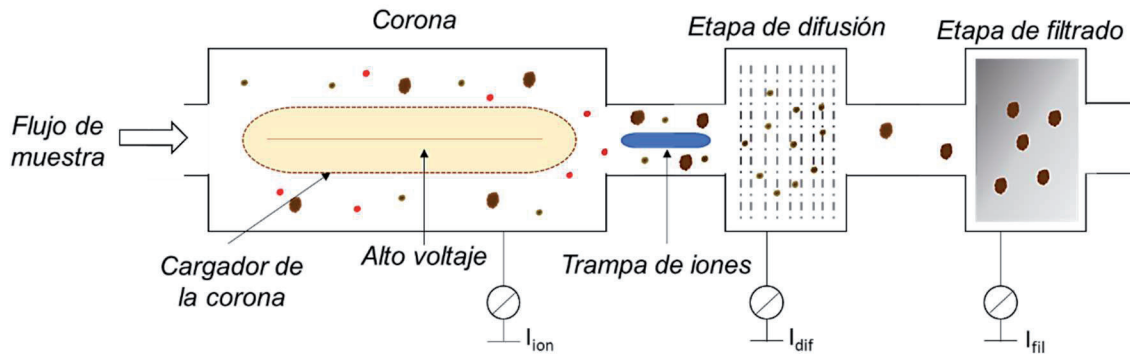


Figura 3.6. Sistema operativo del DISCmini (modificado de IONER²)

3.2.3. MicroAethalometro (MicroAeth®AE51 BC)

El principio de medida del Micro Aethalometro consiste en la determinación de la opacidad de un filtro en base a la absorción de un haz de luz (a una o varias longitudes de onda) causada por la retención de partículas de carbono negro por parte de dicho filtro. Al determinar la absorción de luz (el haz de luz traspasa los filtros y los receptores miden la absorción) se convierten en datos de concentración másica de BC aplicando un valor determinado de sección transversal de absorción de masa (MAC; *Mass Absorption Cross section* (Pandolfi et al., 2017) (Figura 3.7).

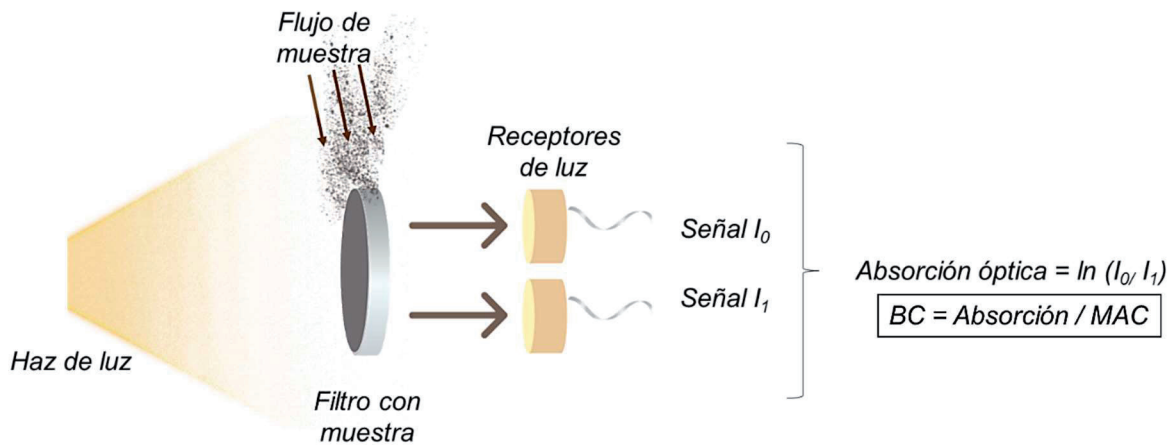


Figura 3.7. Representación esquemática de la cámara óptica y el sistema operativo del equipo MicroAeth®AE51 (modificada de Cuesta-Mosquera et al., (2020))

² <https://ioner.eu/portfolio/discmini/>

3.2.4. Herramientas de bajo coste, sensores PurpleAir

Los sensores *PurpleAir*³ determinan, en tiempo real, las concentraciones de $PM_{2.5}$ en aire ambiente. Para su instalación es necesario contar con acceso a la corriente eléctrica, y la transmisión de datos requiere conexión Wifi. El dispositivo cuenta con Wifi integrado que permite transmitir en tiempo real los datos al mapa *OpenAccess* de la web de *PurpleAir* (*PurpleAir Map*⁴). En caso de no contar con conexión por Wifi, el dispositivo almacena los datos en una tarjeta micro SD interna.

El dispositivo *PurpleAir* determina las concentraciones de $PM_{2.5}$ utilizando dos unidades del sensor PMS-a5003 (Figura 3.8). El objetivo de utilizar dos unidades es incrementar el control de calidad de los datos, ya que en caso de discrepancia entre ambas unidades (>30%) el fabricante recomienda descartar los datos de ese periodo de tiempo (Barkjohn et al., 2022). Este consta de una cavidad de dispersión de luz donde se encuentra un láser de diodo y un contador de partículas. Las partículas se cuentan a partir de la dispersión de luz que se genera cuando el haz de luz del láser interacciona con una partícula. El caudal de aire penetra por unos orificios situados en la parte inferior del sensor y se genera un caudal de muestra gracias al ventilador de extracción.

Además del sensor PMS-5003, el dispositivo *PurpleAir* dispone de sensores de humedad, temperatura y presión atmosférica cuyos resultados son utilizados por el algoritmo interno de calibración.

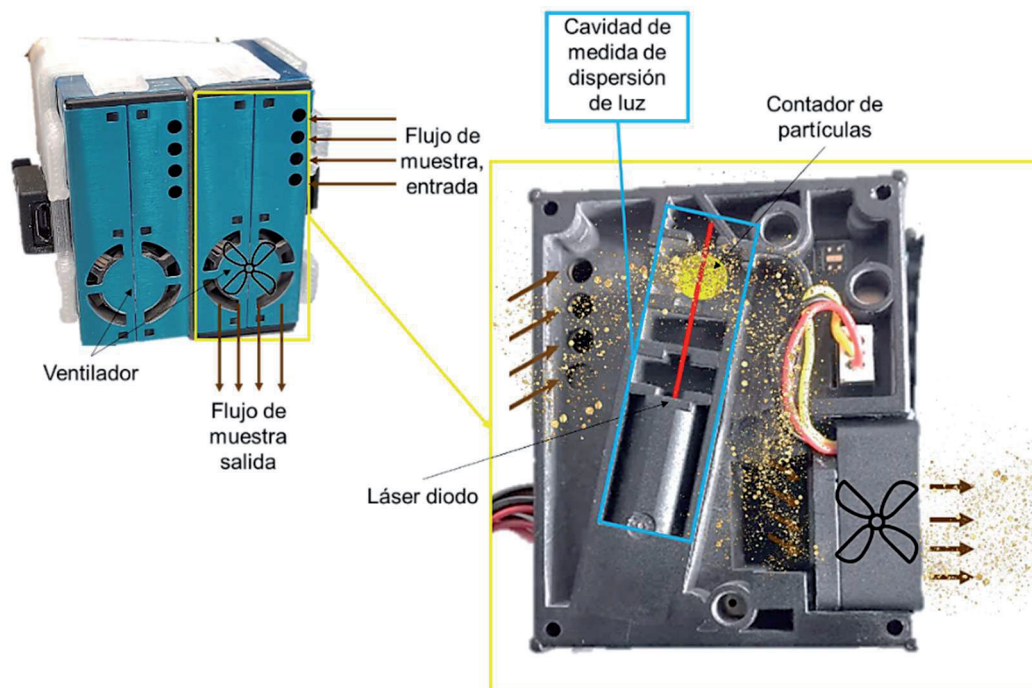


Figura 3.8. Representación esquemática del sensor PMS5003 dentro del Purple Air

³ <https://www2.purpleair.com/>

⁴ <https://map.purpleair.com/1/mAQI/a10/p604800/cC0#11/41.387/2.1701>

3.3. Determinaciones *offline*: muestreo y análisis de muestras

En paralelo con las determinaciones de parámetros *online* se aplicaron también técnicas *offline* para el muestreo y posterior análisis en laboratorio de distintos tipos de muestra. Dichas muestras se utilizaron para caracterizar las propiedades físico-químicas y toxicológicas de los aerosoles muestreados. En la Tabla 3.2 se detalla la instrumentación utilizada.

Tabla 3.2. Instrumentación offline utilizada durante las campañas experimentales para el muestreo y posterior análisis de los aerosoles muestreados.

Tipo de parámetro determinado	Instrumento/Impactadores	Medio de impactación	Tipos de bomba de aspiración	Caudal de la bomba (l/min)	Tipo de análisis	Artículo
Composición química inorgánica	Cartuchos para espumas	Espumas de poliuretano	SKC Leland	9	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) y Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)	I
	<i>Personal Environmental Monitor</i> (PEM)	Filtros de cuarzo (37mm)	SKC Leland	10	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) y Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)	II, III
	Impactador en cascada Sioutas (PCIS)	Filtros de teflón con aro (37mm) y teflón (25mm)	SKC Leland	9	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) y Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)	II, III
	Impactador electrostático de baja presión (ELPI+)	Filtros de policarbonato (25mm)	SKC Leland	9.89	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) y Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)	III
	Captadores de alto volumen (MCV)	Filtros de cuarzo (150mm)	Bomba de aspiración	30	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) y Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)	IV
Composición química orgánica	<i>Personal Environmental Monitor</i> (PEM)	Filtros de cuarzo (37mm)	SKC Leland	10	Liquid Chromatography - Mass Spectrometry (LC MS-MS)	II, III
Morfología	Cassette para TEM	Malla de oro (3mm)	SKC Leland	3	Microscopía electrónica de alta resolución (TEM)	I, II, III
Toxicología ambiental	Biosampler	DMEM-SF (20ml)	BioLite+	12.5	Citotoxicidad, genotoxicidad y estrés oxidativo (ROS)	I, II, III
Concentración de NO ₂	Dosímetro pasivo de NO ₂	-	-	-	Cromatografía iónica	IV

3.3.1. Recolección de muestras

Las muestras de aerosoles y compuestos gaseosos (NO₂) se recolectaron sobre distintos sustratos (Tabla 3.2) para su posterior análisis.

○ Captadores e impactadores en cascada, personales y portátiles

Los impactadores se basan en el principio de que las partículas presentes en una corriente de aire tienden por inercia a continuar en línea recta cuando el flujo de aire sufre un cambio brusco de dirección. Si las partículas contenidas en esa corriente de aire encuentran una superficie, estas impactarán en ella y se adherirán. El flujo de aire se obtiene acoplado una bomba de vacío al impactador con un caudal determinado según las características del equipo y el tamaño de PM que se quiera muestrear (Figura 3.9).

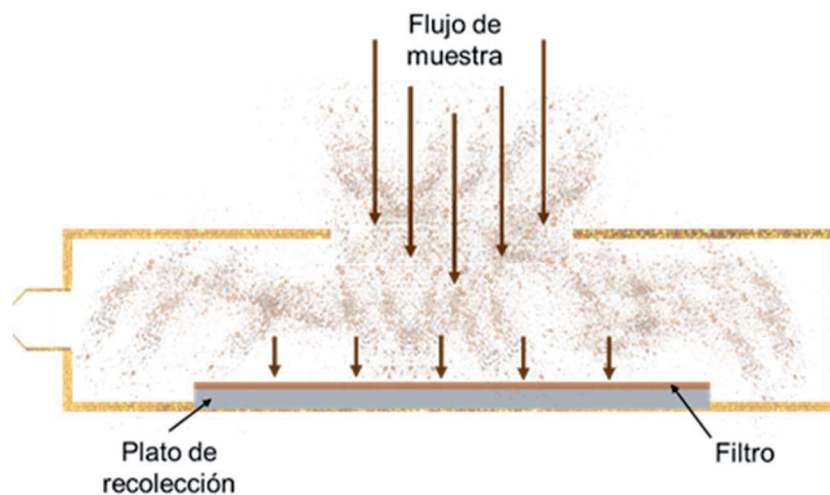


Figura 3.9. Esquema de un impactador de una sola etapa.

La eficiencia de impacto (η) de las partículas es directamente proporcional al cuadrado del diámetro aerodinámico (D) de estas, a la velocidad del flujo de aire (V) y la densidad de las partículas (ρ) es inversamente proporcional a la viscosidad del gas (μ) y a la curvatura que sufren los flujos de aire, que se mide con el parámetro D_b , y depende de las dimensiones físicas del impactador. La fórmula general (Ec.1) (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000) es:

$$\eta = D^2 * V * \rho / 18 * \mu * D_b \quad (\text{Ec.1})$$

Teniendo esto en cuenta se deduce que la eficiencia de impacto es mayor cuanto mayor sea el tamaño de las partículas, su densidad y la velocidad de flujo del aire. De esta manera es posible modular el tamaño de las partículas que se desea muestrear.

Impactador en cascada Sioutas (PCIS)

Este impactador inercial de cascada consiste en múltiples impactadores conectados en serie o paralelo. El diámetro de la boquilla de entrada de muestra de cada plato de recolección disminuye en la dirección en la que circula el aire, de manera que el aire adquiere cada vez más velocidad e impactan en los platos partículas más pequeñas (incapaces de modificar su trayectoria pese a tener muy poca masa debido a la elevada velocidad a la que se mueven). (Figura 3.10). Cada fase de impactación es desmontable, de manera que es posible recolectar la muestra que ha quedado depositada para su posterior análisis (ya sea químico o gravimétrico). En la última etapa se coloca un filtro que recoge las partículas que no han sido recolectadas en las demás etapas (filtro posterior).

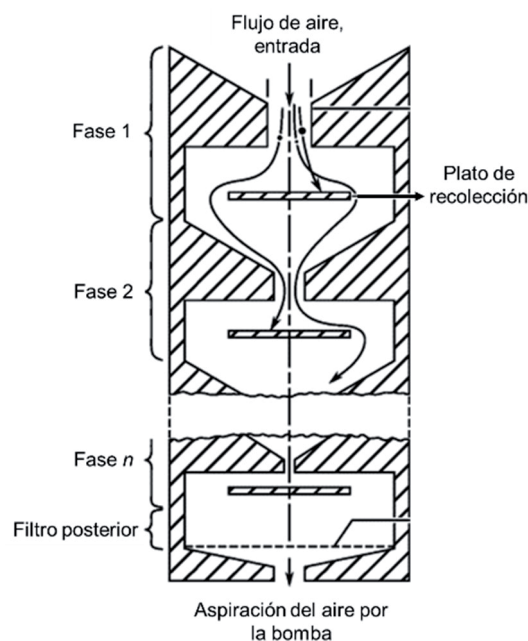


Figura 3.10. Principio básico de operación de un impactador en cascada (modificado de (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000)).

El impactador en cascada PCIS separa y recoge partículas en cinco rangos de tamaño que incluyen $> 2.5 \mu\text{m}$, 0.1 a $2.5 \mu\text{m}$, 0.5 a $1 \mu\text{m}$, 0.25 a $0.5 \mu\text{m}$ y $< 0.25 \mu\text{m}$. Las partículas por encima de cada punto de corte se recogen en un filtro de PTFE (politetrafluoroetileno o teflón) de 25 mm en cada fase correspondiente (A, B, C, y D) (Figura 3.11). El PCIS está conectado a una bomba Leland Legacy de SKC con un caudal de 9 L/min. Las partículas inferiores al punto de corte de $0.25 \mu\text{m}$ de la última fase se recogen en un filtro de PTFE de 37 mm con anilla. El impactador PCIS se utiliza habitualmente para el muestreo de exposición profesional en áreas de interior y puede utilizarse para el muestreo ambiental en exteriores. Las muestras fraccionadas por tamaño pueden analizarse con gravimetría y en cuanto a su composición química. El impactador Sioutas está verificado por el programa ETV (*Environmental*

Technology Verification) de la EPA (*United States - Environmental Protection Agency*). Este programa promueve la aceleración del desarrollo y uso de las mejores tecnologías ambientales a través de la verificación de su rendimiento por entidades independientes según pruebas realizadas. A pesar de ello, estudios realizados indican que la última etapa no recoge partículas inferiores a $0.25 \mu\text{m}$ tal como indica su diseño, sino que cuenta con un corte superior (probablemente más cercano a $0.4 \mu\text{m}$) (Fonseca et al., 2016). Esta limitación fue tomada en cuenta al utilizar este tipo de impactador en la presente Tesis.

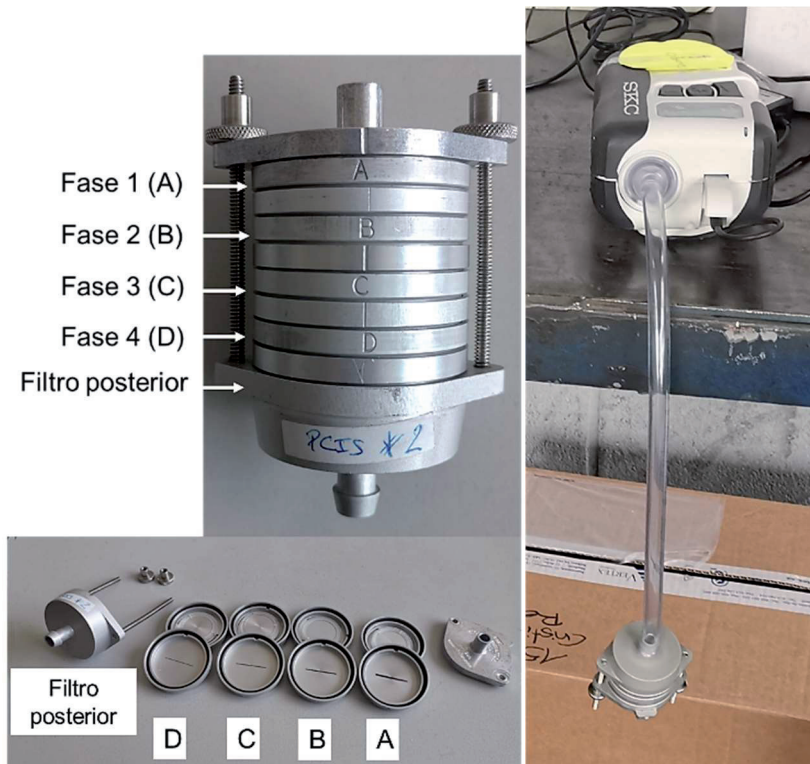


Figura 3.11. Impactador PCIS (derecha) y sistema de muestreo del impactador conectado a la bomba Leland Legacy de SKC (izquierda).

Impactador PEM

En el impactador PEM (Figura 3.12) de SKC (del inglés *Personal Environmental Monitor*) los aerosoles se muestrean en una sola etapa con punto de corte a 2.5 o $10 \mu\text{m}$, recolectándolos sobre un filtro de fibra de cuarzo de 37 mm . El filtro permite, posteriormente, cuantificar la concentración de partículas por gravimetría y determinar su composición química. El impactador consta de un anillo de acero inoxidable, en el que se recogen las partículas de diámetro superior al tamaño de corte del impactador, gracias a la imprimación de este con vaselina. Se trata de un impactador de pequeño tamaño, diseñado para la evaluación de la calidad del aire interior y muestreo personal en aplicaciones de higiene industrial. Existen distintos modelos para la captación de $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} y en esta Tesis se utilizaron los modelos

para caudal específico a 10 l/min conectados a una bomba Leland Legacy de SKC. El PEM está referenciado al método EPA IP-10A para partículas en aire interior. En la nueva actualización del método efectuado por SKC no ha sido oficialmente aprobado por la EPA.

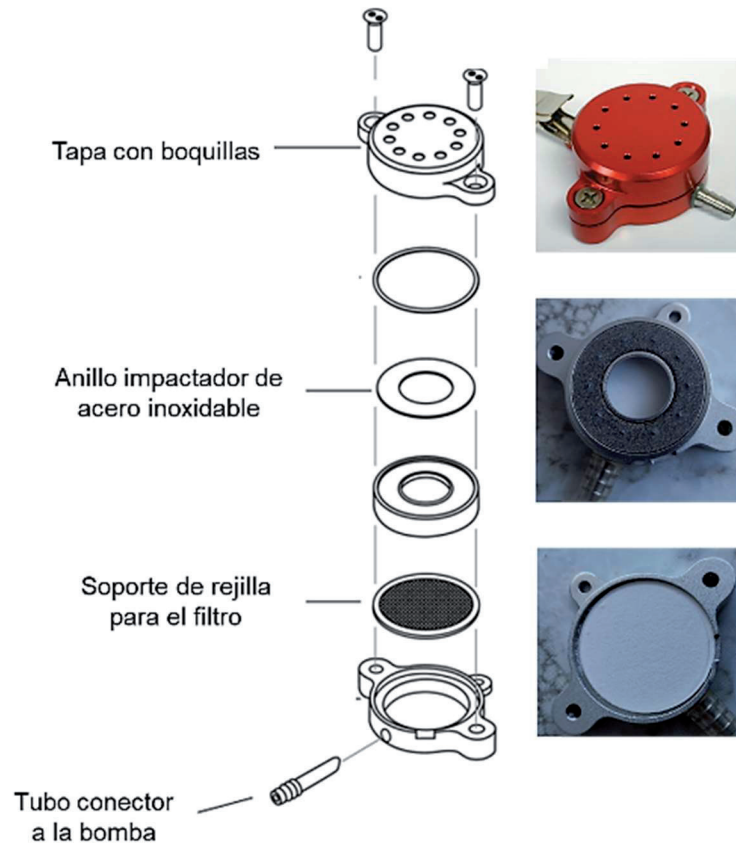


Figura 3.12. Esquema de la estructura de un impactador PEM para el muestreo de PM_{10} (modificado de SKC⁵).

Impactador electrostático de baja presión (ELPI)

Los impactadores electrostáticos de baja presión o ELPI (por sus siglas en inglés “Electrostatic Low Pressure Impactor”) se utilizan para determinar la concentración en número y masa de partículas, como la distribución del tamaño de partícula en tiempo real. Su principio de operación está basado en la aplicación de fuerza electrostática a las partículas. El ELPI cuenta con una eficiencia de recolección de un 99-100% y trabaja en un rango de partículas amplio (6 nm-10 μ m). El ELPI ha sido fabricado y distribuido por Dekati Ltd. desde 1995 y se ha convertido en un instrumento ampliamente usado en estudios de calidad del aire especialmente en interiores (Ciuzas et al., 2016; Jetter et al., 2002; Reche et al., 2017).

En 2010 Dekati Ltd. desarrolló una nueva versión (ELPI+) que es la utilizada en esta Tesis Doctoral.

⁵ <https://www.skinc.com/categories/personal-environmental-monitor-pem>

El funcionamiento del ELPI+ es el siguiente (Figura 3.13). En primer lugar, el flujo de aerosoles que se desea muestrear se introduce en un cargador unipolar. Después, las partículas cargadas atraviesan diferentes etapas eléctricamente aisladas y mediante un electrómetro multicanal se mide la corriente eléctrica de las partículas en cada una de las etapas, que se ordenan en función de su diámetro.

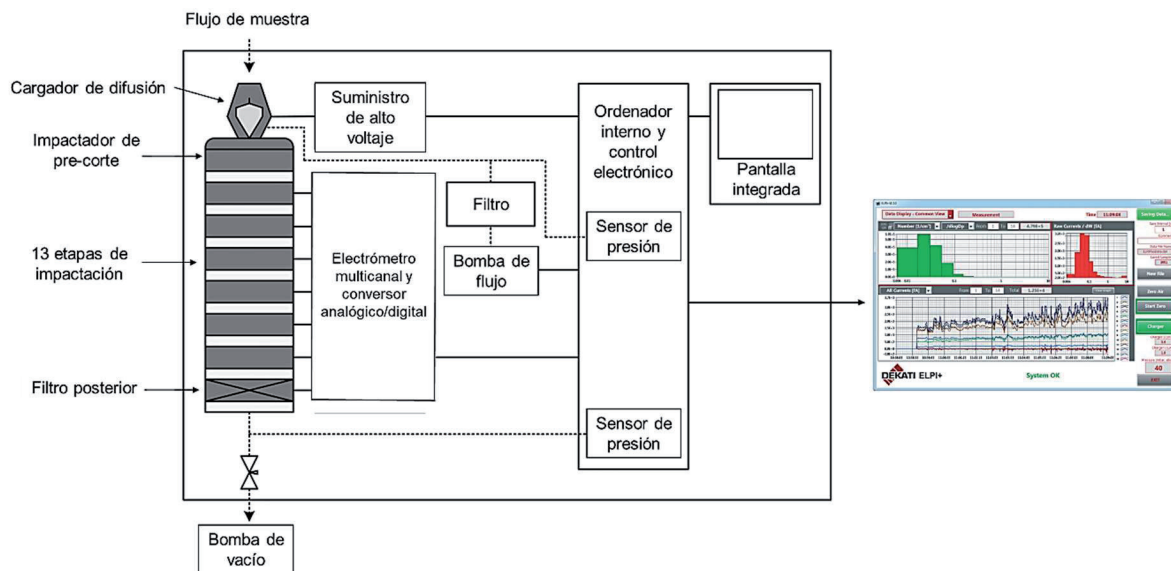


Figura 3.13. Esquema del sistema operativo del impactador en cascada ELPI (modificado de DEKATI⁶).

El impactador del ELPI+ consiste en una cascada de impactadores de 15 etapas, 14 de las cuales son platos de recolección de distintos tamaños de aerosol y una es la etapa final que consiste en un filtro de recogida (post-filtro). La primera etapa (impactador de pre-corte) tiene la función de eliminar las partículas de mayor tamaño. Las diferentes fases están separadas mediante aislantes eléctricos y están conectados a un electrómetro multicanal digital (Figura 3.13). La última etapa consta de un filtro, también conectado al electrómetro digital, que recolecta las partículas de menor diámetro que no son retenidas por impactación en las etapas superiores. La etapa final está conectada a una bomba de vacío, y entre ambos se sitúa un sensor de presión mediante el cual es posible determinar la presión de salida del flujo de aire que atraviesa la torre de impactadores y la presión total del sistema. Cada etapa consta de un plato recolector donde se coloca un filtro para su posterior análisis químico en laboratorio. En los precipitadores electroestáticos la carga de las partículas se lleva a cabo mediante el efecto corona que produce la ionización de iones gaseosos y esto ocurre gracias al cargador de difusión (Figura 3.14). Un gas que contiene solamente moléculas o átomos neutros no

⁶ <https://www.dekati.com/products/elpi/>

conduce la corriente eléctrica, no obstante, si en esta corriente se general electrones por efecto corona los electrones son capturados por moléculas del gas formando iones negativos. El cargador del ELPI+ consiste en un tubo cilíndrico en el centro del cual se sitúa un electrodo de corona (Figura 3.14) al que se aplica un voltaje negativo muy elevado (ej. 5-50 kV) que genera un campo eléctrico que hace que los electrones libres adquieran suficiente energía cinética para causar impactos de ionización. A modo de ejemplo, un electrón que impacta en una molécula neutra causa la emisión de un nuevo electrón que a su vez causa una nueva ionización. El campo eléctrico producido provee suficiente energía para que el proceso pueda continuar sin radiación externa. El electrodo de descarga de corona negativo atrae los iones positivos y los fuerza a impactar sobre su superficie, y estos impactos generan una fuente adicional de electrones que también contribuyen al proceso. La formación de electrones también se ve favorecida por la luz ultravioleta producida por el efecto corona, que causa la emisión fotoeléctrica de los electrones que se sitúan en la superficie del electrodo.

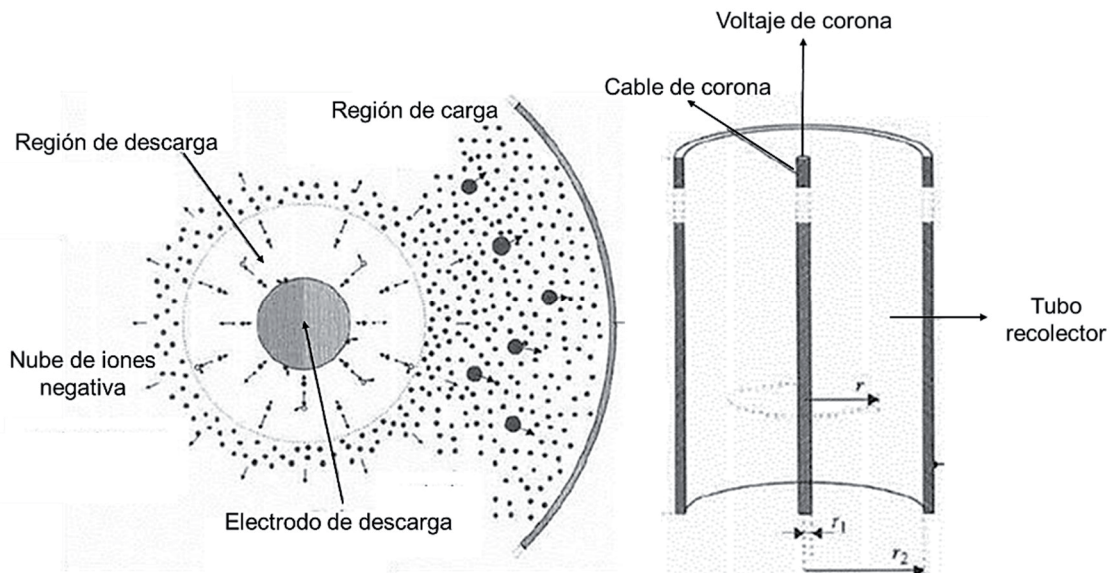


Figura 3.14. A la izquierda el principio del Efecto Corona. A la derecha una descarga de corona cilíndrica. (modificado de (Tähti & Goodfellow, 2001)

Los iones cargados negativamente se ven atraídos por las paredes de la cámara (cargadas positivamente) mediante una tensión positiva de aproximadamente 3.5 kV. Con el fin de lograr condiciones de carga estables, la corriente de descarga se mantiene en un valor constante de $1\mu\text{A}$, ambas controladas mediante dispositivos electrónicos. Los electrones restantes se eliminan del flujo de aire mediante una trampa de iones, de modo que el aerosol fluye entre dos conos concéntricos con una diferencia de potencial de 20 V generando un campo anelétrico que elimina los iones del flujo.

Captadores de alto volumen

Los captadores de alto volumen son un sistema de captación de aerosoles recogidos sobre un filtro de fibra de cuarzo de 150mm de diámetro. En la presente Tesis Doctoral se utilizaron captadores MCV⁷. Este instrumento se compone de diferentes partes (Figura 3.15) que unidas entre sí forman un circuito cerrado herméticamente. El cabezal de muestreo, que atraviesa el flujo de aire a muestrear, incluye un soporte para el filtro. Consiste en una fina rejilla metálica montada sobre un marco en el que se coloca el filtro. Además, el cabezal incluye un sistema de toberas que garantiza el corte aerodinámico de la fracción granulométrica (PM₁₀, PM_{2.5}) muestreada. El cabezal está conectado a una caja de fibra de vidrio que protege el sistema operativo electrónico del equipo, que incluye el caudalímetro, un procesador y el sistema de aspiración por bomba de vacío. El caudal puede ser regulado entre 20 m³/h y 60 m³/h. De acuerdo con la Norma UNE-EN 12341, el caudal de aspiración durante esta Tesis Doctoral se fijó en 30 m³/h.

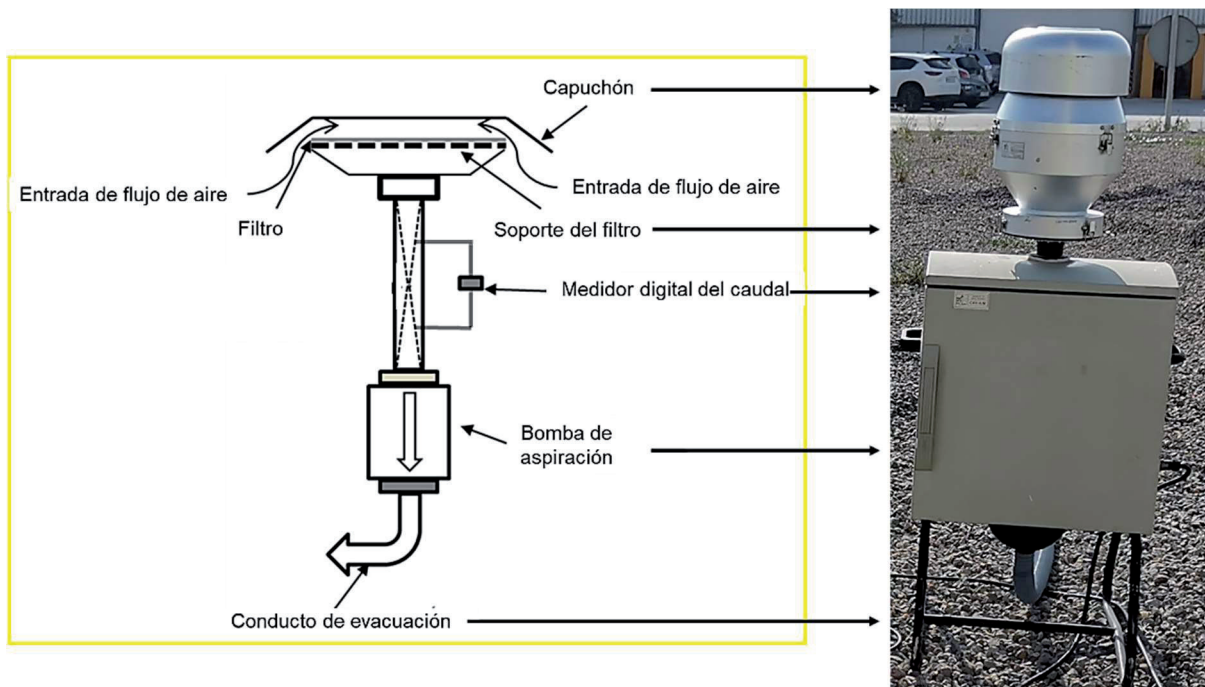


Figura 3.15. Esquema de funcionamiento de un captador de alto volumen (izquierda) y fotografía de un captador MCV (derecha).

⁷ <https://mcvsa.com/es/productos/>

○ Captadores en medio líquido

Los ensayos de toxicidad, descritos en la sección a continuación, requieren la recolección de muestras en medio líquido. La recogida de muestras se llevó a cabo en suspensión líquida utilizando un impactador por borboteo Biosampler SKC (Figura 3.16). Este equipo consta de un vaso recolector de 20ml donde se coloca el medio acuoso (o medio celular), una estructura con tres boquillas tangenciales y una estructura de entrada y salida de aire que genera un flujo a partir de la aspiración de una bomba que opera a 12.5 l/min. El aire es impulsado tangencialmente y las partículas impactan en las paredes del vaso, siendo además arrastradas por el movimiento en remolino que se genera en el líquido. Por lo tanto, los aerosoles son captados por la combinación de la fuerza de impactación tangencial y la centrífuga generada en el líquido. El diseño del impactador permite muestrear partículas con diámetro aerodinámico inferior a $2 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$). Para proteger la bomba de la posible entrada del líquido recolector se utiliza un *vaso trampa*, un tubo con una trampa de aire para que no circule el líquido hasta la bomba (Figura 3.16 d)). Durante los experimentos de esta Tesis se utilizó *DMEM* (del inglés *Dulbecco's Modified Eagle Medium*), como medio celular para la recolección de muestras, enriquecido con penicilina para la prevención de la proliferación de microorganismos durante el muestreo.

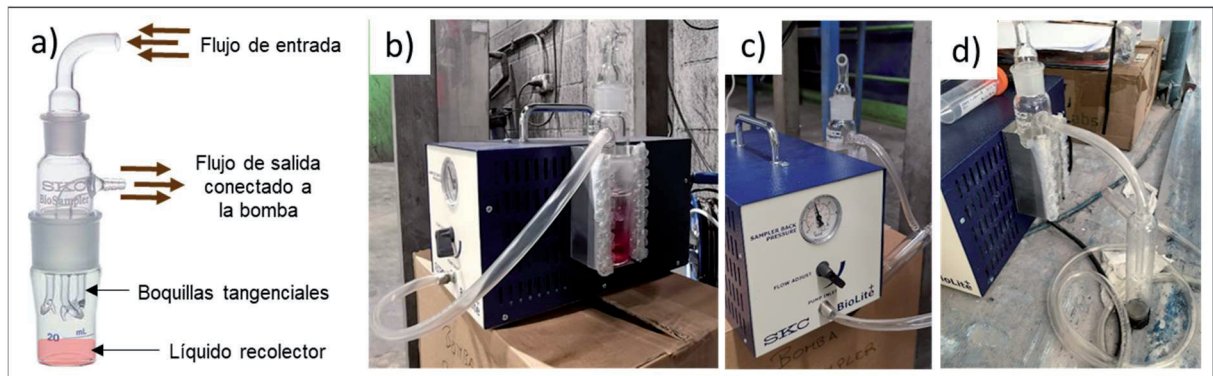


Figura 3.16. a) Estructura del impactador Biosampler de SKC (modificado de SKC⁸); b) y c) imágenes del muestreador Biosampler durante las campañas experimentales; d) Vaso trampa para proteger la bomba.

○ Dosímetros pasivos para el muestreo de NO₂

Los dosímetros pasivos de NO₂ de Gradko⁹ consisten en un pequeño tubo cilíndrico con un extremo abierto donde el flujo de aire que transporta el NO₂ es trasladado a lo largo del tubo

⁸ <https://www.skcltd.com/products2/bioaerosol-sampling/biosampler.html>

⁹ <http://www.gradko.com/>

por difusión hasta el extremo cerrado del tubo, donde las moléculas del gas son adheridas a una rejilla de acero con un absorbente químico (Figura 3.17). El absorbente utilizado para atrapar el NO₂ es la trietanolamina (TEA, N(CH₂CH₂OH)₃) (Yu et al., 2008). La TEA se disuelve en agua o acetona y, a continuación, o bien las rejillas se empapan en esta solución antes del montaje del tapón, o bien se pipetea un cierto volumen (normalmente 20 o 50 µl) de la solución sobre las rejillas ya colocadas dentro del tapón, siempre antes de instalar el dosímetro. La TEA transforma las moléculas de NO₂ en iones nitrito (NO₂⁻). Tras la exposición, se extraen las rejillas en un volumen conocido de agua y se cuantifica directamente por cromatografía iónica o mediante un procedimiento colorimétrico.

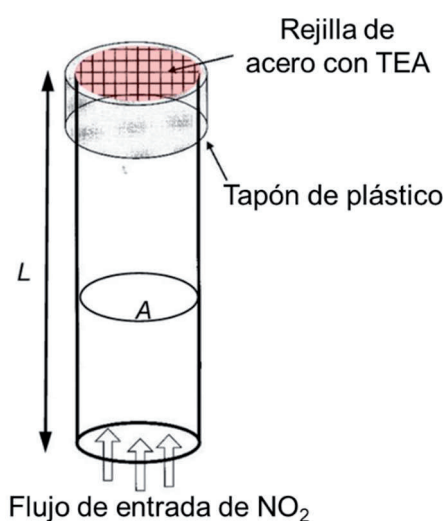


Figura 3.17. Estructura interna de un dosímetro pasivo de NO₂. (modificado de (Heal et al., 2019)).

La relación entre la longitud del tubo L (normalmente 7.1 cm) y el área de la sección transversal A (normalmente 0.91 cm²), está diseñada para que las tasas de absorción sean mínimamente influidas por factores externos que puedan alterar la masa de aire a lo largo del tubo. La concentración ambiental promediada por exposición puede obtenerse directamente a partir de consideraciones teóricas sin calibración, según la ecuación (2) (Heal et al., 2019):

$$[NO_2] = m \cdot L / A \cdot D \cdot t. \quad (Ec. 2)$$

donde m es la cantidad total de NO₂⁻ recogido, t es el tiempo de exposición y D es el coeficiente de difusión del NO₂ en el aire.

Una desventaja del tamaño del dosímetro pasivo es la tasa de captación de NO₂ que es baja por su pequeño caudal de difusión de este dispositivo. Esto hace necesario un tiempo de muestreo más largo comparándolo con otros métodos de medida, que puede variar según la concentración del contaminante en el escenario en el que se use. En la presente Tesis

Doctoral, los dosímetros pasivos de NO₂ se expusieron durante periodos de entre 5 y 7 días por dosímetro. Estudios anteriores (Amato et al., 2019; Yu et al., 2008) demuestran la elevada fiabilidad de esta técnica, especialmente en lo referente a su precisión y a la comparabilidad entre dosímetros.

- **Cartuchos para espumas**

Koehler et al., (2009), desarrollo un método para estimar la deposición de aerosol en el tracto respiratorio humano utilizando un muestreador fabricado con espuma de poliuretano dentro de un cartucho de plástico. Se trata de un modelo semiempírico basado en la deposición inercial, gravitacional y de difusión de partículas, se diseñó una espuma para imitar la deposición total de aerosoles en el tracto respiratorio humano.

Las espumas son espumas comerciales, con un diámetro de fibra de 49.5 mm (equivalente a la espuma de 100 PPI estándar de la industria) de 8 cm de grosor que funciona a una velocidad de 1.3 m/s. Después, estas espumas se analizaron por digestión ácida y se caracterizaron los elementos mayoritarios y traza mediante técnicas de espectrometría de emisión atómica (ICP-AES) y de masas (ICP-MS)

3.3.2. Determinaciones analíticas

- **Caracterización química inorgánica**

Para la caracterización de los aerosoles inorgánicos se realizó la digestión ácida total para el análisis de elementos mayoritarios y traza mediante técnicas de espectrometría de emisión atómica (ICP-AES) y de masas (ICP-MS) además del análisis del carbono orgánico y el carbono elemental. (OC/EC).

Para la digestión de los filtros se usó el procedimiento estipulado por Querol et al., (2001).

Para ello se introdujeron los filtros muestreados en bombas de teflón además se utilizó una bomba con el patrón junto a un trozo de filtro blanco y 0.0100 g de un material estándar certificado. En nuestro caso, se utilizó la ceniza P1633b. Después se añadieron 1.25ml HNO₃ al 65% y 2.5 ml de HF al 40% en la bomba (para disolver aluminosilicatos, carbonatos, sulfuros, etc.). Las bombas se dejaron en la estufa con extracción (mínimo 4:30 horas) a 90°C. Al día siguiente, se destapan las bombas y se colocan en la campana de extracción encima de una placa a 230-240°C. Se añadió HClO₄ al 60% con el fin de disolver la materia orgánica resistente al HNO₃. Seguidamente se dejaron evaporar el líquido las bombas y cuando ya se formó la perla (residuo totalmente sólido) se recuperó con HNO₃ (este ácido hace que la perla se disuelva) La parte líquida se añadió en matraces, obteniéndose una concentración final de

5% HNO₃. El contenido se centrifugó en tubos de ensayo durante 20 minutos a 3000 rpm. Se recuperó el líquido y esta solución es la que se analizó en ICP-AES como en ICP-MS.

○ **Caracterización morfológica**

Para la caracterización de la morfología y composición química de partículas individuales se recogieron muestras sobre rejillas de oro (Quantifolil® rejillas de oro con agujeros de diámetro 1 µm - 4 µm en rejillas de 200), para su posterior análisis por microscopía electrónica de alta resolución, en concreto por microscopía TEM (del inglés *Transmission Electron Microscopy*). Para la recolección de estas muestras se conectó un cassette SKC (diámetro de entrada de 1/8 de pulgada) a una bomba Leland Legacy de SKC con un caudal de 3L/min. En el interior del cassette se colocó un soporte de policarbonato de 25 mm de diámetro sobre el que se adhería la rejilla de oro, orientada hacia el canal de entrada del cassette (Figura 3.18).



Figura 3.18. Estrategia de muestreo para la recogida de muestras para análisis por microscopía TEM (fuente propia)

La microscopía electrónica es un método avanzado de caracterización que puede proporcionar información tanto de partículas micro- como nanométricas. Proporciona información acerca de la morfología y tamaño de partículas individuales, así como su composición elemental, estado de aglomeración/agregación y cristalinidad. La microscopía electrónica se basa en la interacción de los electrones con el espesor de la materia. El microscopio electrónico de transmisión (TEM) consta de tres secciones principales: el haz de luz, el sistema de lentes y el sistema de aumento. El haz de luz está compuesto por electrones que emiten un haz de alta energía. El haz se alinea mediante un sistema de lentes de condensación y de apertura. El lente objetivo, donde se crea la imagen de la muestra con un

aumento básico ($\times 50-100$), es un componente fundamental del TEM. El sistema de aumento consta de lentes electromagnéticas que son bobinas con núcleo de hierro que producen campos magnéticos, y una lente de apertura intermedia. A medida que los electrones atraviesan la muestra (que se encuentra en el porta-muestra) estos interactúan con los átomos y electrones del material, y algunos de ellos se dispersan o absorben. Los electrones restantes atraviesan la muestra y son los que generan una imagen que revela la estructura interna y la composición del material. Por lo tanto, puede proporcionar información sobre la composición de la muestra mediante el análisis estequiométrico por dispersión de energía. El TEM puede alcanzar una resolución elevada gracias a las diferentes lentes de aumento que contiene, con capacidad para obtener imágenes de objetos a escala atómica. Se utiliza ampliamente en ciencia de materiales, biología y otros campos como el estudio de la microestructura de materiales como metales, cerámicas, polímeros y muestras biológicas como células y tejidos. La técnica también puede utilizarse para estudiar defectos y dislocaciones en los materiales, así como el comportamiento de éstos bajo diferentes condiciones, como altas temperaturas o tensiones.

Los aerosoles recolectados durante las campañas fueron caracterizados en términos de morfología (diámetro, forma) y composición elemental en los Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona (CCiTUB) usando el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) JEOL JEM 2100 con filamento termoiónico de LaB₆, acoplado a un espectrómetro de fluorescencia de rayos X dispersivos EDX, con detector de Si (Li)). Las imágenes TEM se adquirieron con una cámara CCD Gatan ORIUS™.

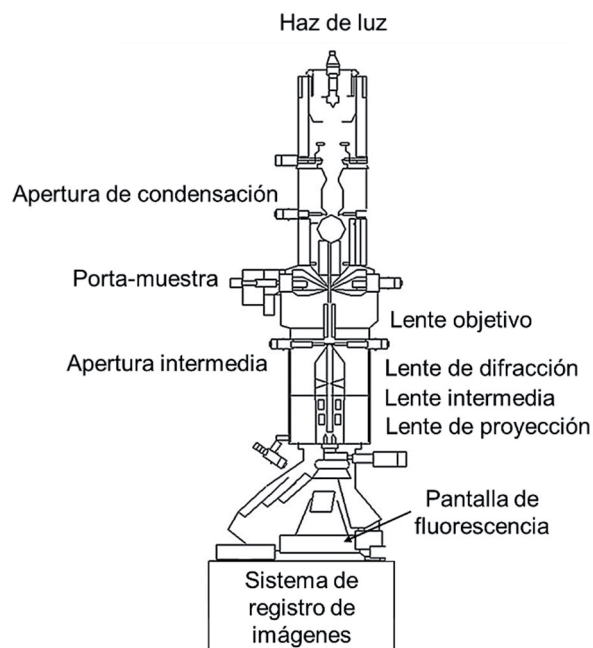


Figura 3.19. Estructura TEM (modificado de Tang & Yang, 2017)

○ Evaluación toxicológica

En esta Tesis se planteó avanzar en la aplicación de técnicas de toxicología ambiental al campo de los aerosoles atmosféricos. Mientras que numerosos estudios recientes plantean la utilización de metodologías acelulares como la determinación del estrés oxidativo a través de proxies como ditiotreitól (DTT) o el ácido ascórbico (Calas et al., 2018; Daellenbach et al., 2020; Trechera et al., 2021), en la presente Tesis se aplicaron metodologías basadas en cultivos celulares *in vitro* (Bessa et al., 2021; Davoren et al., 2007; López et al., 2022, 2023; Pérez-Albaladejo et al., 2019). Concretamente, se aplicaron ensayos *in vitro* para la evaluación de citotoxicidad y generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y genotoxicidad sobre células pulmonares humanas A549 (disponible comercialmente).

Ensayo de citotoxicidad

Para evaluar el impacto que tienen las partículas emitidas en las diferentes actividades industriales sobre la viabilidad celular se realizaron ensayos para estimar la actividad metabólica y la estabilidad de la membrana celular tras la exposición a los aerosoles muestreados. Para ello se sembraron 50000 células en 200 µL de medio de cultivo DMEM enriquecido con 10% de suero fetal bovino (FBS del inglés Fetal Bovine Serum) por pocillo, en microplacas de poliestireno de 96 pocillos transparentes (Nunc, Thermo Scientific™). Al día siguiente se retiró el medio para exponer las células durante 48 h a 100 µl de las muestras de aerosol recogidas (almacenadas en el congelador hasta fecha del ensayo para evitar la contaminación por proliferación de microorganismos). Pasado el tiempo de exposición, se retiró el medio de exposición, se añadieron los reactivos Alamar blue (AB, Thermo Scientific™) y 5-carboxyfluorescein diacetate acetoxymethyl ester (CFDA-AM, Molecular Probes, Invitrogen, España) y se incubó la placa durante 1 h para una posterior lectura de fluorescencia con el equipo Tecan Infinite M Plex (Männedorf, Suiza) a ex/em 530/590 nm el Alamar Blue y 485/530 nm el CFDA-AM. Después de la lectura se calculó el porcentaje de viabilidad celular como se indica en la ecuación 3 (Ec.3):

$$\% \text{ viabilidad celular} = \frac{\text{RFU de las células expuestas}}{\text{RFU de las células control} * 100}. \quad (\text{Ec.3})$$

donde RFU son las siglas en inglés de unidades de fluorescencia relativa (*relative fluorescence units*).

El objetivo de utilizar dos reactivos diferentes fue evaluar distintos procesos: la lectura con Alamar Blue proporciona información acerca del impacto de la exposición sobre el metabolismo celular, mientras que la lectura de CFDA-AM informa acerca de la integridad de la membrana celular, tras la exposición.

Ensayo de generación de especies reactivas de oxígeno (ROS)

Uno de los parámetros más utilizados en la actualidad para evaluar el impacto de los aerosoles sobre la salud es el potencial oxidativo (OP por sus siglas en inglés *Oxidative Potential*), que puede estimarse utilizando métodos acelulares y celulares. Los métodos acelulares típicos se basan en ensayos con ditioneitol (DTT) o en ensayos de debilitación de antioxidantes (utilizando ácido ascórbico, AA, o glutatión, GSH), mientras que los ensayos celulares se consideran más representativos de los procesos e interacciones reales durante la exposición a los aerosoles. En esta Tesis se aplicaron ensayos *in vitro* basados en cultivos celulares. Para realizar el ensayo se sembraron 50000 células en 200 µl DMEM/pocillo en microplacas de poliestireno de 96 pocillos transparentes, al igual que en el ensayo de viabilidad celular, durante 24h. La generación de ROS se estimó mediante el método de 2',7'-diclorofluorescina (H₂DCF-DA) (Sigma, Steinheim, Alemania). Se añadió 20 µM de H₂DCF-DA diluido en DPBS (1:10) a las células, y la placa se incubó durante 30 min. Las células se lavaron con PBS y se expusieron al medio muestreado, control negativo (DMEM) o control positivo (5 µM 3-morfolinosisidnonimina; SIN-1. La fluorescencia emitida por la molécula oxidada DCF se midió a las longitudes de onda ex/em de 485/528 nm, tras 15, 30, 60 y 120 min de exposición al medio de muestreo, con el equipo Tecan Infinite M Plex (Männedorf, Suiza). La generación de ROS se calculó a partir del ratio entre RFU de células expuestas y RFU, es decir con la misma ecuación que la viabilidad celular (Ec.3).

Ensayo de genotoxicidad

La eficacia de las muestras de aire para inducir genotoxicidad se evaluó mediante el ensayo de micronúcleos (Fenech, 2000). Se sembraron células en placas de 6 pocillos sobre cubiertas estériles (Ø 12 mm; Marienfeld, Alemania) a una densidad de $1,5 \times 10^5$ células/pocillo en 2 ml de medio de cultivo (DMEM; Sigma, Steinheim, Alemania). Tras 24 h de incubación, las células se expusieron a las muestras durante 48 h. Se utilizó mitomicina C (0,25 µM) como control positivo. Tras la exposición, las células se lavaron dos veces con PBS y se fijaron con una solución de formaldehído al 4% durante 30 min a temperatura ambiente. Después, las células se lavaron con PBS (x3) antes de teñirlas durante 15 min con 5 µM de bisbenzimidaz 33342 (Hoechst) a oscuras y a temperatura ambiente. Las células se lavaron de nuevo con PBS y se montaron con Vectashield H-1000 (Vector Laboratories, CA, EE.UU.).

Se obtuvieron 100 imágenes en formato tiff de zonas predefinidas de cada cubreobjetos con un EVOS M7000 Cell Imaging System (Thermo), con un aumento de 40X. Cada imagen contenía más de 2000 núcleos. El modo automatizado se configuró para obtener 100 imágenes autofocalizadas individualmente. Además, se obtuvo una imagen en mosaico que los agrupaba en una sola imagen, que se exportó al software de análisis de imágenes CellaVision 5.0 para el recuento automático de los núcleos. Para validar el recuento automático, se

contaron manualmente cinco imágenes elegidas al azar y se compararon con los valores del recuento automático. Los micronúcleos se contaron manualmente a partir de las imágenes individuales. Los criterios utilizados para puntuar los micronúcleos se basaron en (Fenech, 2000). En resumen, los micronúcleos debían presentar una forma redondeada con la misma intensidad de tinción que el núcleo principal y no estar superpuestos ni conectados a él, con un rango de tamaño de aproximadamente 1/20 del núcleo. Para cada tratamiento se contabilizaron un mínimo de 4000 células y los resultados se expresaron como ‰ células micronucleadas. Se aplicó la prueba t de Student de 2 colas para detectar diferencias significativas en la frecuencia de células micronucleadas entre las células de control y las expuestas.

○ **Caracterización química orgánica**

La caracterización de los compuestos ésteres organofosforados (OPEs del inglés: Organophosphate Ester) se ha incluido en varios artículos de esta Tesis, con más énfasis en el artículo III. Los análisis no se han realizado por mí y se han incluido con el fin de completar los artículos de cara a una mayor recolección de información. Aun así, a continuación, se explica el proceso de análisis de los filtros para compuestos orgánicos:

Primero de todo cabe destacar que durante el proceso de análisis se redujo al máximo el uso de material plástico para reducir las fuentes de contaminación externa en las muestras, puesto que los OPEs se utilizan como plastificantes. Todo el material de vidrio no volumétrico se esterilizó calentando a 380 °C y se enjuagó con etanol y hexano:acetona (1:1) antes de su uso para reducir las señales de blanco. Por cada lote de muestras, se incluyó un filtro en blanco que también se almacenó en un porta filtros de plástico, al igual que las muestras. Además, los niveles de concentración de las muestras correspondientes se corrigieron con este blanco.

Las muestras de filtro se colocaron en un tubo de centrifuga de vidrio de 40 ml y se fortificaron con 15 µl de la solución de patrón interno (IS) de los OPEs a 1 ng/µl y se dejaron estabilizando durante la noche. Se añadieron 10 ml de hexano: acetona y se extrajo la muestra. La extracción se realizó dos veces para cada muestra, se combinaron ambos extractos y se filtraron con lana de vidrio. Los extractos filtrados se evaporaron utilizando una corriente suave de nitrógeno hasta un volumen de unos 2 ml y luego se transfirieron a un vial de cromatografía de 2 ml. Finalmente, el líquido se evaporó hasta sequedad y se reconstituyó inmediatamente con 500 µl de metanol

Las muestras se sometieron a un proceso de limpieza y análisis de muestras en línea con un sistema *TurboFlow™ de Thermo Scientific* que consistía en un espectro de masas de triple cuádruplo (QqQ) con una fuente de ionización por electroespray de alta temperatura (H-ESI)

de las siglas en inglés de en inglés: *Electrospray Ionization*), dos bombas cuaternarias de cromatografía de líquidos (LC de las siglas en inglés Liquid Chromatography)) y tres columnas de LC, dos para limpieza y una para separación. Las columnas de limpieza TurboFlow™ empleadas fueron: Cyclone™- P (0.5 x 50mm) y C18-XL (0.5 x 50mm). La separación cromatográfica se logró posteriormente utilizando una columna analítica: *Purosphere Star RP-18* (125 x 0.2 mm) con un tamaño de partícula de 5 µm (Giulivo et al., 2016). Se utilizó un análisis selectivo mediante espectrometría de masas (SRM de las siglas en inglés de Selected Reaction Monitoring analysis) para todos los compuestos con dos transiciones monitorizadas para cada analito. La transición más intensa se utilizó para la cuantificación, mientras que la segunda transición se utilizó para la confirmación de que se tratara del compuesto.

Para evaluar la exposición humana a los OPEs por inhalación, se calcularon las ingestas diarias estimadas por inhalación ($EDI_{inhalation}$). Este parámetro se expresa como ng/kg de peso corporal (pc)/día, y se calcula con la ecuación de (Maceira et al., 2019) (Ec.4):

$$EDI_{Inhalation} = \frac{(Conc. \text{ en el aire} * \text{aire inhalado por día} * t \text{ de exposición})}{(\text{peso corporal} * 24 \text{ h})} \quad (EC.4)$$

Como todos los empleados eran adultos, se supuso un peso corporal de 70 kg y un volumen de aire inhalado de 19.92 m³/día (Maceira et al., 2019). El tiempo de exposición correspondió al turno de trabajo (entre 8 y 6 h). Para el cálculo se asumió la absorción total en las vías respiratorias de las sustancias químicas inhaladas.

3.4. Análisis estadístico de datos

La relevancia estadística de los resultados obtenidos se evaluó aplicando diferentes estrategias en función del parámetro evaluado.

3.4.1. Concentraciones en número y masa de partículas

Para la determinación de la relevancia estadística de la concentración de partículas tanto en concentración en número como en masa se aplicó el método descrito por (Asbach et al., 2012), también conocido como metodología NanoGEM (Asbach et al., 2012). Esta estrategia pretende evaluar el grado en el cual determinadas concentraciones son o no significativamente diferentes de las concentraciones promedio en el entorno estudiado. Esta metodología fue diseñada especialmente para entornos industriales en los que generan o

liberan nanopartículas, dado que estos procesos son altamente variables y la identificación de focos de emisión concretos resulta una tarea compleja. Por ello, la estrategia NanoGEM plantea determinar las concentraciones promedio en una ubicación de fondo de la planta industrial (BG, del inglés *background*), y su desviación estándar (StDev). Se considera que una determinada concentración en número de partícula (N) es significativa si supera la suma del promedio en el fondo (BG) más 3 veces la desviación estándar de dicho fondo (StDev del BG) (Ec. 5):

$$N / (BG + (3 * StDev del BG)) \geq 1 \quad (Ec. 5)$$

Así, cuando el resultado de la ratio es igual o superior a uno, la concentración de N se considera estadísticamente significativa. Aunque la estrategia NanoGEM fue diseñada para concentraciones en número de partículas (N), (Ribalta, López-Lilao, et al., 2019) validó su aplicación también para concentraciones en cuanto a masa de partículas (PM). En la presente Tesis esta estrategia se utilizó para ambos parámetros (Artículo I y III).

3.4.2. Ensayos estadísticos de toxicidad

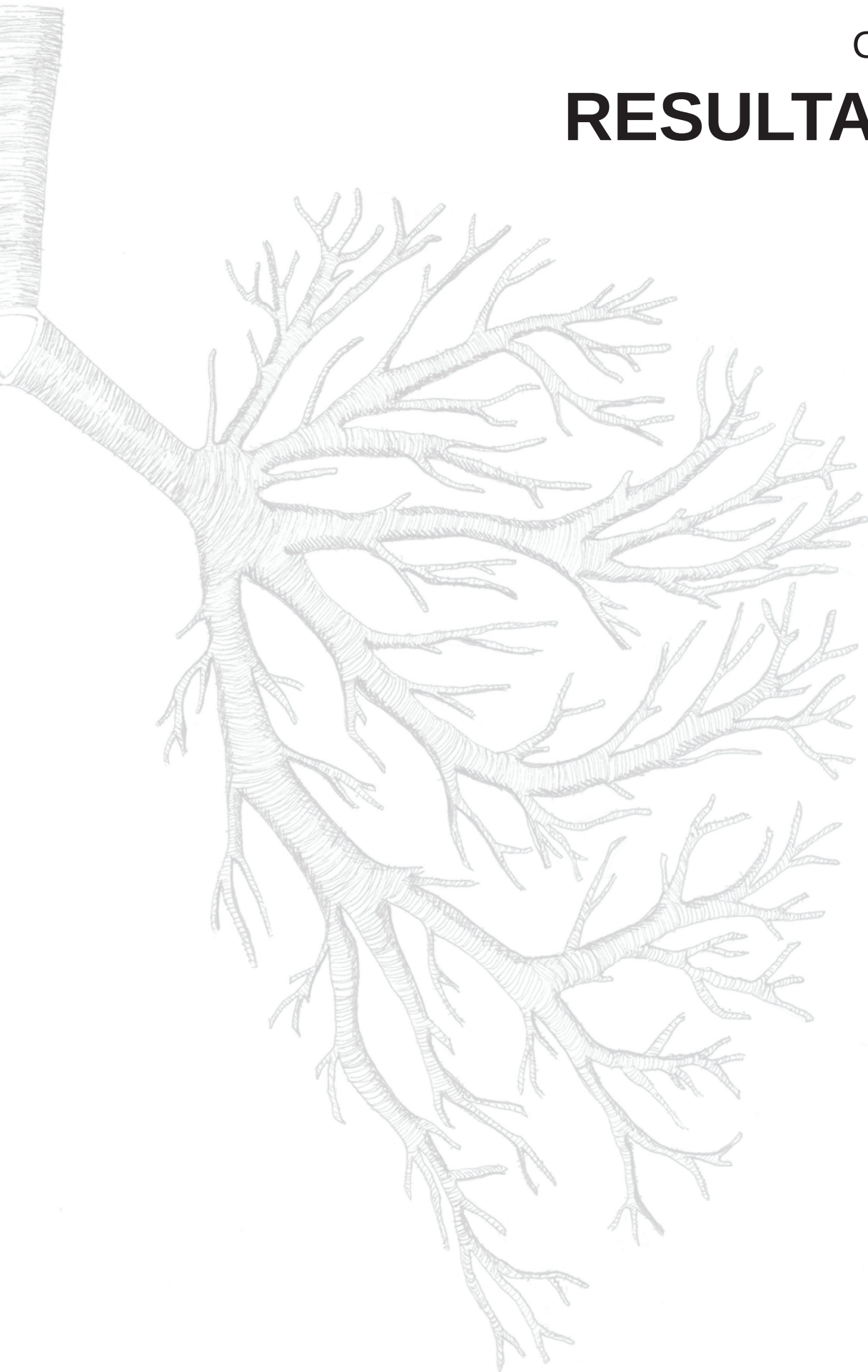
La relevancia estadística de los ensayos de toxicidad se valoró utilizando los tests Kolmogorov–Smirnov Q-Q test, Kruskal-Wallis y Dunn’s multiple comparison tests (Graph Pad Prisma 5).

- **El test Kolmogorov-Smirnov Q-Q** (Prueba de Bondad de Ajuste de Kolmogorov-Smirnov (KS)) determina si una muestra de datos proviene de una distribución de probabilidad. Compara la distribución observada en la muestra de los datos con la distribución teórica especificada y evalúa si hay suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula de que los datos se ajustan a la distribución teórica.
El test de Kolmogorov-Smirnov Q-Q se usa para comprobar si una muestra sigue una distribución normal. El resultado del test es un valor estadístico D que mide la mayor discrepancia absoluta entre la distribución empírica y la teórica. Si el valor p asociado con el valor estadístico D es menor que un nivel de significancia dado, se rechaza la hipótesis nula y se concluye que la muestra no sigue la distribución teórica.
- **La prueba de Kruskal-Wallis** se aplica cuando se desea comparar las medianas de dos o más grupos independientes de datos, para determinar si existen diferencias significativas entre ellos. En particular, el test de Kruskal-Wallis se utiliza cuando los datos no cumplen con los supuestos necesarios para la prueba de análisis de varianza (ANOVA), es decir, cuando los datos no son normalmente distribuidos o no cumplen con la

homogeneidad de varianzas. Es una prueba no paramétrica que se basa en el rango de las observaciones en cada grupo, y no requiere que los datos sigan una distribución normal. En lugar de calcular las medias de los grupos, el test de Kruskal-Wallis utiliza los rangos de las observaciones para comparar las medianas entre los grupos.

- **El test Dunn's** (o prueba de comparaciones múltiples de Dunn) es un método de comparación después de realizar un test de Kruskal-Wallis y encontrar diferencias significativas entre los grupos. En particular, el test Dunn's se utiliza en los casos en los que se tienen tres o más grupos y se desea comparar las medianas de cada grupo con las medianas de todos los demás grupos. El test Dunn's no asume que los datos sigan una distribución normal o que las varianzas sean iguales en todos los grupos. En particular, el test Dunn's compara los rangos de cada grupo con los rangos de todos los demás grupos, y calcula los valores p ajustados para cada comparación. Si el valor p ajustado es menor que un nivel de significancia dado, se concluye que hay una diferencia significativa entre los grupos.

RESULTADOS



4. RESULTADOS

Los resultados de la presente Tesis Doctoral se presentan a continuación en formato artículo científico, en concreto cuatro, uno de ellos en estado de revisión y aceptación por parte de la revista. El orden en el que se presentan tiene que ver con el orden cronológico de realización en el transcurso de la Tesis.

4.1. Artículo I

Título:

“Particle release from refit operations in shipyards: Exposure, toxicity and environmental implications”

Autores/as:

M. López ^{a,b,*}, A. López Lilao ^c, C. Ribalta ^d, Y. Martínez ^e, N. Piña ^e, A. Ballesteros ^f, C. Fito ^f, K. Koehler ^g, A. Newton ^g, E. Monfort ^c, M. Viana ^a

^a *Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), C/ Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain*

^b *Barcelona University, Chemistry Faculty, C/ de Martí i Franquès, 1-11, 08028 Barcelona, Spain*

^c *Institute of Ceramic Technology (ITC)- AICE - Universitat Jaume I, Campus Universitario Riu Sec, Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain*

^d *The National Research Center for Work Environment (NRCWE), Lersø Parkallé 105, 2100 København, Denmark*

^e *Baleari Island University (UIB), Carretera de Valldemossa, km 7.5, 07122 Palma, Illes Balears, Spain*

^f *Technological Institute of Packaging, Transportation and Logistics (ITENE), C/ Albert Einstein, 1, 46980 Paterna, Valencia, Spain*

^g *Johns Hopkins University (JHU), Baltimore, MD 21218, USA*

Revista: *Science of the Total Environment* 804

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150216>

Fecha de aceptación: 4 de septiembre del 2022

Factor de impacto de la revista: 10.754

Tasa de aceptación: 24%

Clasificación de la revista: Q1, D1



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

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

Particle release from refit operations in shipyards: Exposure, toxicity and environmental implications



M. López^{a,b,*}, A. López Lilao^c, C. Ribalta^d, Y. Martínez^e, N. Piña^e, A. Ballesteros^f, C. Fito^f, K. Koehler^g, A. Newton^g, E. Monfort^c, M. Viana^a

^a Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), C/ Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain

^b Barcelona University, Chemistry Faculty, C/ de Martí i Franquès, 1-11, 08028 Barcelona, Spain

^c Institute of Ceramic Technology (ITC)- AICE - Universitat Jaume I, Campus Universitari Riu Sec, Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain

^d The National Research Center for Work Environment (NRCWE), Lersø Parkallé 105, 2100 København, Denmark

^e Baleari Island University (UIB), Carretera de Valldemossa, km 7.5, 07122 Palma, Illes Balears, Spain

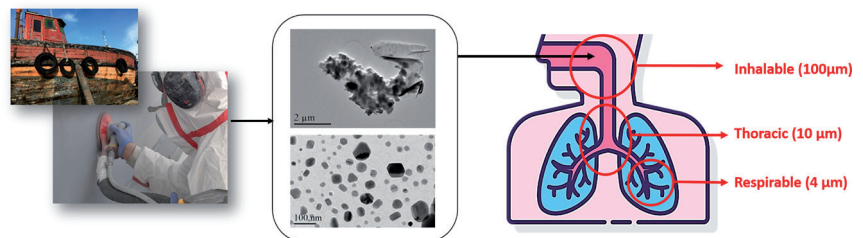
^f Technological Institute of Packaging, Transportation and Logistics (ITENE), C/ Albert Einstein, 1, 46980 Paterna, Valencia, Spain

^g Johns Hopkins University (JHU), Baltimore, MD 21218, USA

HIGHLIGHTS

- Ship refit activities emit ultrafine and engineered nanoparticles in harbour areas.
- Ultrafine and engineered nanoparticles impact human exposure.
- In vitro assays evidenced moderate particle toxicity.
- There is high potential for impacts to the aquatic coastal environment.
- Improvements to safety protocols may minimise exposure and environmental release.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 June 2021

Received in revised form 22 August 2021

Accepted 4 September 2021

Available online 9 September 2021

Editor: Pavlos Kassomenos

Keywords:

Ultrafine particles
Harbours
Vessel refit and repair
Maintenance
Ship
Human health
Exposure
Abrasion

ABSTRACT

European harbours are known to contribute to air quality degradation. While most of the literature focuses on emissions from stacks or logistics operations, ship refit and repair activities are also relevant aerosol sources in EU harbour areas. Main activities include abrasive removal of filler and spray painting with anti-fouling coatings/primers/topcoats. This work aimed to assess ultrafine particle (UFP) emissions from ship maintenance activities and their links with exposure, toxicity and health risks for humans and the aquatic environment. Aerosol emissions were monitored during mechanical abrasion of surface coatings under real-world operating conditions in two scenarios in the Mallorca harbour (Spain). Different types of UFPs were observed: (1) highly regular (triangular, hexagonal) engineered nanoparticles (Ti-, Zr-, Fe-based), embedded as nano-additives in the coatings, and (2) irregular, incidental particles emitted directly or formed during abrasion. Particle number concentrations monitored were in the range of industrial activities such as drilling or welding (up to $5 \times 10^5/\text{cm}^3$, mean diameters $<30 \text{ nm}$). The chemical composition of $\text{PM}_{4.7}$ aerosols was dominated by metallic tracers in the coatings (Ti, Al, Ba, Zn). In vitro toxicity of $\text{PM}_{2.5}$ aerosols evidenced reduced cell viability and a moderate potential for cytotoxic effects. While best practices (exhaust ventilation, personal protective equipment, dust removal) were in place, it is unlikely that exposures and environmental release can be fully avoided at all times. Thus, it is advisable that health and safety protocols should be comprehensive to minimise exposures in all types of locations (near- and

* Corresponding author at: Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), C/ Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain.
E-mail address: maria.lopez@idaea.csic.es (M. López).

Spray painting
Incidental nanoparticles
Personal protective equipment

far-field) and periods (activity and non-activity). Potential release to coastal surface waters of metallic engineered and incidental nanomaterials, as well as fine and coarse particles (in the case of settled dust), should be assessed and avoided.

© 2021 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

European harbours are highly active hubs, as 75% of all goods to or from the EU are transported through harbour areas (EUROSTAT, 2019; Karl et al., 2019). Every additional one million tonnes of cargo handled in a port create an average of 300 new jobs at local level, and the amount of cargo handled in European ports and the size of ships are expected to continue to increase significantly (Mayet, 2017). Globally, maritime transport is expected to increase (Corbett et al., 2010; Faber et al., 2020) in the coming years and up to 2050, despite efforts towards more sustainable consumption patterns. This activity generates air pollutant emissions (PM_{2.5}, black carbon, ultrafine particles, SO₂) with known impacts on air quality and human health, which have been the target of numerous research studies in Europe and globally (Broome et al., 2015; Cesari et al., 2014; Contini et al., 2011; EEA, 2013; González et al., 2011; Lack and Corbett, 2012; Merico et al., 2016; Moore et al., 2009; Viana et al., 2014, 2020).

While most of the literature available focuses on stack emissions (Cesari et al., 2014; Contini et al., 2011; Ledoux et al., 2018; Mamoudou et al., 2018; Manoli et al., 2017; Viana et al., 2009; Westerlund et al., 2015; among others) or emissions from logistics operations (trucks, lorries for transport of goods within the harbours; Keuken et al., 2012; Lee et al., 2012; Minguillón et al., 2008; Moore et al., 2009), these are not the only sources of air particulates in harbour areas. In addition to transportation of passengers and cargo, a number of harbours specialise in vessel refurbishment activities (refit and repair), which include activities such as abrasive removal of filler and paint, or spray painting with antifouling coatings, primers and topcoats. Examples of maintenance operations are repairing steel damage caused by saltwater corrosion or removing wildlife attached to hulls, which creates drag that reduces fuel efficiency. Across all industries in the US, for example, corrosion costs alone are estimated at more than \$1tn a year (STG, 2021). Maintenance activities generate significant particle emissions with potentially large impacts on coastal air and water quality, as well as human health for the workers. The growing maritime industry globally necessarily results in a growing market and impact of ship maintenance activities which, in Europe, are mostly carried out in the Palma de Mallorca harbour (Spain) for recreational ships. The Mallorca harbour hosts 450 ship refurbishment companies, employing 3000 professionals from this sector (Balears, 2021). In general, these activities follow a specific temporal pattern, concentrated roughly between the months of October and April (summer in the northern hemisphere), given that during the warmer months of the year the ships are at sail (as opposed to undergoing refurbishment).

The literature on particle emissions from vessel refurbishment activities is significantly scarcer than for ship exhaust emissions. Particles from ship coatings are known to impact surface water quality and aquatic environments (Miller et al., 2020; Soroldoni et al., 2018), but impacts on air quality and human exposure remain a research gap. Air quality impacts during discharge of dusty materials in harbours were assessed by (Alastuey et al., 2007; Artíñano et al., 2007; Martín et al., 2007). Scrap metal handling was also included as one of the emission sources contributing to PM10 concentrations in the Volos harbour in Greece (Manoli et al., 2017) and in Spain (Sanfélix et al., 2015). Maintenance activities with conventional materials were identified as a relevant source of outdoor particle pollutants with impacts on exposure (Malherbe and Mandin, 2007), while high ultrafine particle (UFP; <100 nm) number concentrations (>5 * 10⁶/cm³) were monitored

during shipyard sanding operations (Yolanda Martínez-Laserna et al., 2016). Finally, nanoparticle (<50 nm or <100 nm, depending on the literature; Viana et al., 2017) emissions from recreational ship maintenance operations are an emerging environmental and health risk due to the increasing use of ceramic coatings and nanoadditives in surface coatings (e.g., nano-TiO₂, carbon black, amorphous nano-SiO₂, etc.) in antifouling paints and protective coatings (Miller et al., 2020; Wang et al., 2014). For example, carbon nanotube (CNT) based anti-corrosion coatings are formulated with rope-like carbon structures able to stretch without breaking, making applications easier, with fewer coatings, and a longer life-time (STG, 2021). Nano-enhanced Zn and Cu anti-fouling paints, on the other hand, help solve the issue of marine biofouling by creating coatings capable of simultaneously minimising the attachment of wildlife on ship hulls and the release of Cu and Zn into the aquatic environment (Miller et al., 2020). However, sanding and abrasion of such nano-enabled coatings may result in unexpected (and unwanted) human exposures to engineered nanomaterials. The release mechanisms of engineered and incidental nanomaterials have been studied for diverse mechanical processes (Bressot et al., 2018; Göhler et al., 2010; Morgeneyer et al., 2015, 2019; Shandilya et al., 2014). Models such as that developed by Shandilya et al. (2015a) and Shandilya et al. (2015b) estimate particle emissions from solid surfaces subjected to mechanical stresses similar to the activities described in this work. Finally, the human exposure and environment impacts of ultrafine and engineered nanoparticles have been reviewed, among others, by Clar et al. (2018, dermal transfer and environmental release), Bressot et al. (2015; workplace exposures), Bressot et al. (2018; release to the consumer), Bundschuh et al. (2018; environmental release), Brunelli et al. (2021; release from cultural heritage surfaces), Kuhlbusch et al. (2018; exposures for workers, consumers and the general public), Salmatoniadis et al. (2019; workplace exposure mitigation) and Zhao and Zhang (2019; exposure assessment).

The present work aimed to assess particulate matter emissions, including ultrafine particles, from recreational ship maintenance activities and their potential toxicity for human health and the environment. Specific objectives were to (i) identify particle exposures, (ii) understand particle release mechanisms, and (iii) assess potential health risks deriving from particle chemical composition and toxicity.

2. Materials and methods

2.1. Particle emission scenarios

Particle emissions were monitored and sampled in the Mallorca harbour (Spain), under real-world operating conditions during abrasion of coatings (primer and top-coat paints: D3001 545 Epoxy primer; Snow White #715338; AWLCAT #2 Spray converter; T0001 Fast evap. reducer) in the shipyard and in a workshop. The technical specifications of the coatings are provided in Supporting Information (Table S1). The Mallorca harbour is a representative scenario due to the high rate of refit and repair activities it hosts, when compared to other European harbours. The details of the specific vessel being refurbished cannot be reported due to confidentiality reasons. Two emission scenarios were assessed, aiming to cover the whole chain of activities and scales encountered during abrasive removal of coatings for >70 m long vessels:

- **Workshop:** removable parts of the vessel (e.g., windows, doors, ventilation grids) are typically refit in workshops, as opposed to

in the shipyard. The main activities evaluated in the workshop were manual (with sandpaper) and mechanical (with orbital sanders) abrasion of primer and top-coat coatings. Two separate indoor spaces were monitored: area 1, where the deeper coatings were applied and abraded (high-build epoxy resin primer coating, abraded with sanding grain P150; putty and filler material, with 3MP80 and 3MP40) (Fig. 1). Between 3 and 6 workers were exposed on a regular basis in workshop. Measured room ventilation rates (air exchanges per hour, ACH) were 29.4 h⁻¹ in, natural (driven by the workshop's open doors) and supported by local exhaust ventilations built into the abrading tables. The workshop doors were open (natural ventilation) and the abrading tables were equipped with local exhaust ventilation. Aerosol sampling took place in the workshop between November 19th to 21st, 2019, during working hours (8:30 am to 14:30 pm).

- **Shipyard:** the vessel's outer surface is refit in the shipyard, inside a tent which is purposely built around the entire vessel (see Fig. S1 in Supporting Information). The purpose of the tent is to minimise particle release to the shipyard air, in terms of air pollution but also to avoid cross-contamination to other vessels. As a result, particle emissions from abrasion of coatings are generated in an enclosed air volume resembling an indoor microenvironment, where workers are exposed (Fig. 1). Between 8 and 10 workers operated simultaneously on the deck that was being worked on, during this study. Abrasion of primer and top-coat paints (a TiO₂-based coating, particle size unspecified by the manufacturer, Table S1) was carried out with mechanical abraders (orbital sanders) connected to local exhaust ventilation systems (sanding grain 3MP180, 3MP320, 3MP400). Ventilation

was mechanical inside the tent, with 13.1 measured air exchanges per hour (ACH). Aerosol sampling took place in the workshop between January 14th to 16th, 2020, during working hours (8:30 am to 14:30 pm).

Two monitoring locations were set up in each scenario in order to account for background concentrations in parallel with emissions from the activities:

- Far field (FF): representative of average aerosol concentrations indoors, and of a mix of emissions. It was located at approximately 3-5 m from the workers, at 1 m from the ground.
- Near-field (NF): representative of the worker exposure at breathing height, but not directly in the breathing zone (Asbach et al., 2017) due to the size of the monitors. The aerosol instruments were placed on a table as near as possible to the worker but without interfering with their work. The inlets, when it was technically feasible, were at breathing height (1.6 m) and attached to a tripod.

In addition, background concentrations were also monitored during the midday lunch break, when activities were fully stopped (Figs. 2 and 3).

The location of the instruments was sometimes modified, especially in the shipyard, in order to follow the activities of the different teams of workers each day. It should be highlighted that the objective of this work was not to assess compliance with occupational limits, therefore the measurement procedures (locations, sampling times, etc.) did not strictly follow standard protocols.

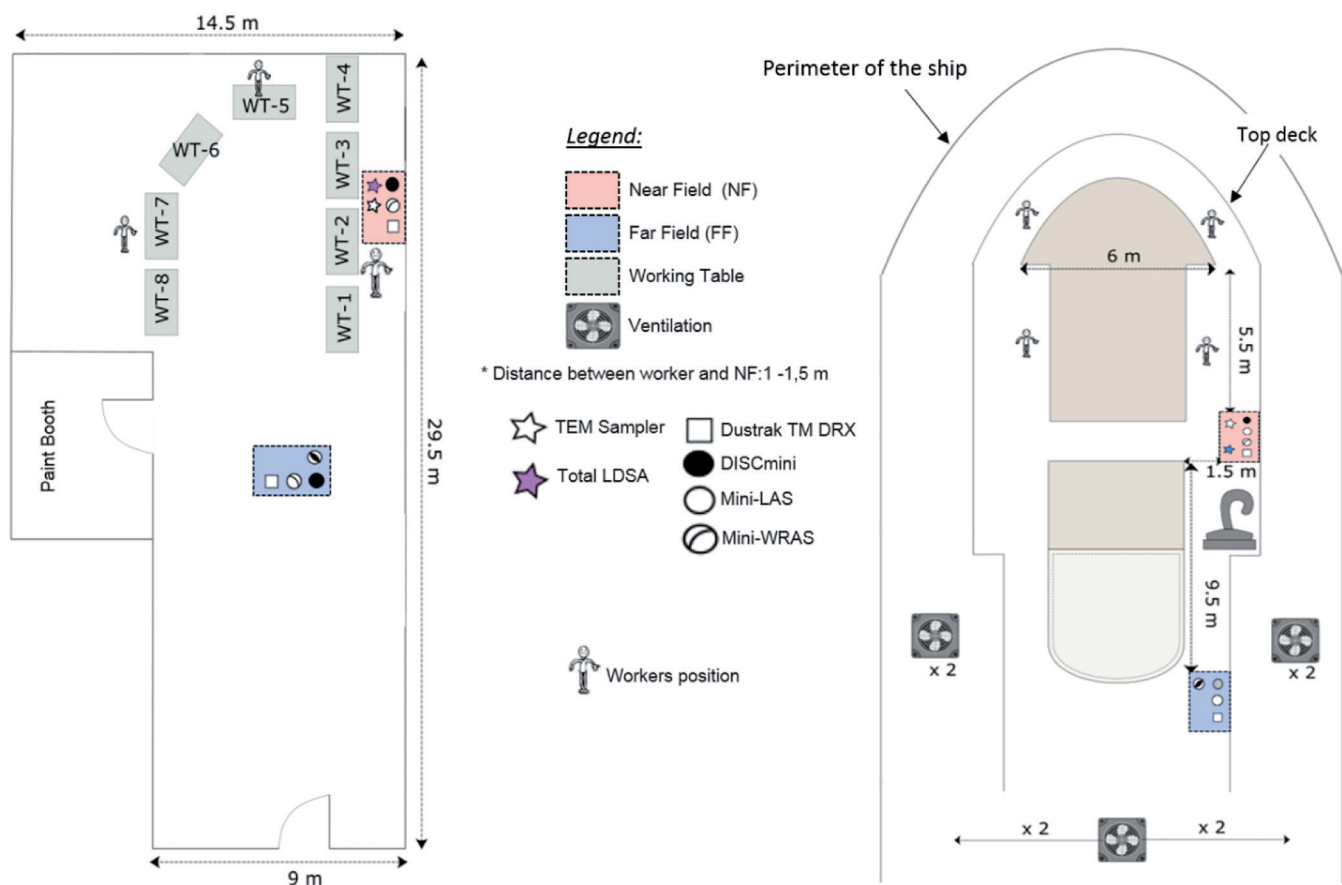


Fig. 1. Layout of the workshop (left) and shipyard (right) scenarios monitored, indicating the position of the workers and the aerosol instrumentation deployed.

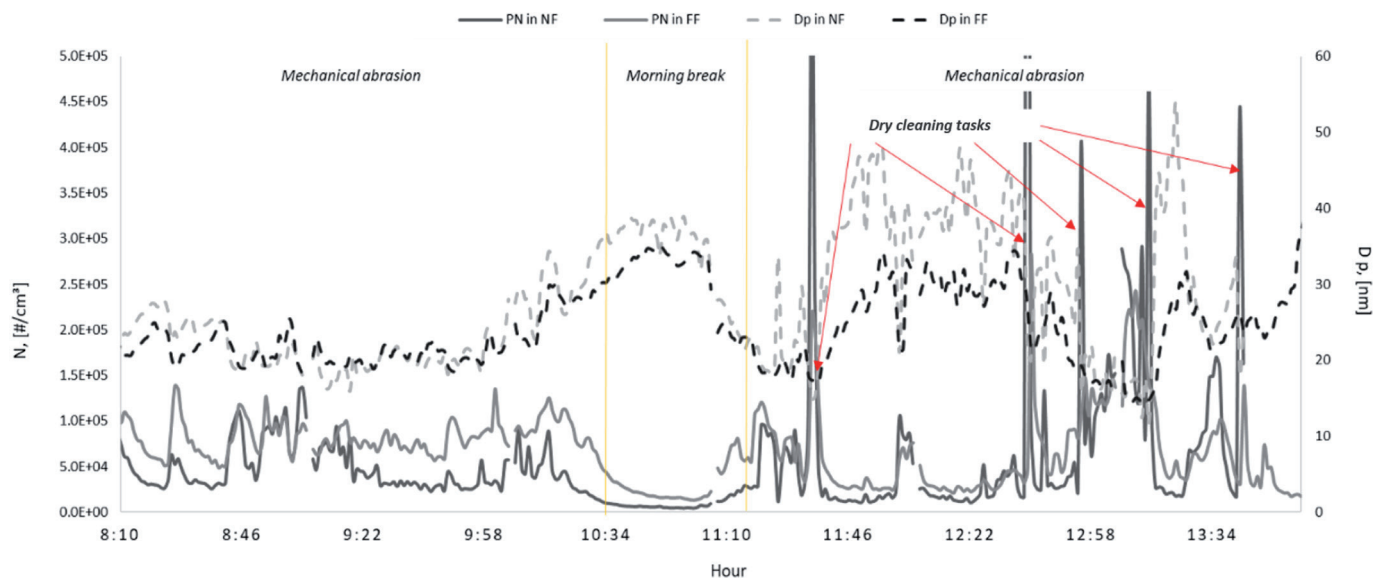


Fig. 2. Particle number concentrations ($/\text{cm}^3$) and mean particle diameter (nm) in the near-field (NF) and far-field (FF) monitoring locations in the workshop, monitored with DiSCmini on 20/11/2019.

2.2. Particle monitoring and sampling

Particle number concentrations (N), mass, size distribution, and mean diameter (Dp) were monitored with online instruments (Table 1):

- Miniature diffusion size classifier DiSCmini (TESTO AG), reporting particle number concentrations and mean particle diameter between 10 and 700 nm, with a 1 min time resolution.
- Mini laser aerosol spectrometer Mini-LAS 11-R (Grimm), for total and size-segregated particle mass concentrations between 0.25 and 32 μm (monitoring inhalable, thoracic and respirable dust, PM values, and particle number concentration), in 31 channels with 6 s time resolution.
- Mini wide range aerosol spectrometer Mini-WRAS (Grimm), for particle mass concentration from 10 nm to 35 μm across 41 channels with 1-min time resolution.
- Electrical mobility spectrometer NanoScan SMPS (TSI Model 3910),

monitoring particle size distributions from 10 to 420 nm, in 13 channels with a 1 min time resolution.

- Light-scattering laser photometer DustTrak TM DRX (TSI Model 8533), for total and size-segregated particle mass concentrations in the range 250-3200 nm with 1 min time resolution.

The statistical relevance of increases in particle mass and number concentrations monitored with this instrumentation was assessed following the approach described by Asbach et al. (2012b), based on the comparison with background concentrations +3 times their standard deviation.

2.3. Aerosol sampling and physical, chemical and toxicological characterisation

In addition to the online monitors, samplers were deployed at both locations to subsequently analyse the physical, chemical and toxicological aerosol properties:

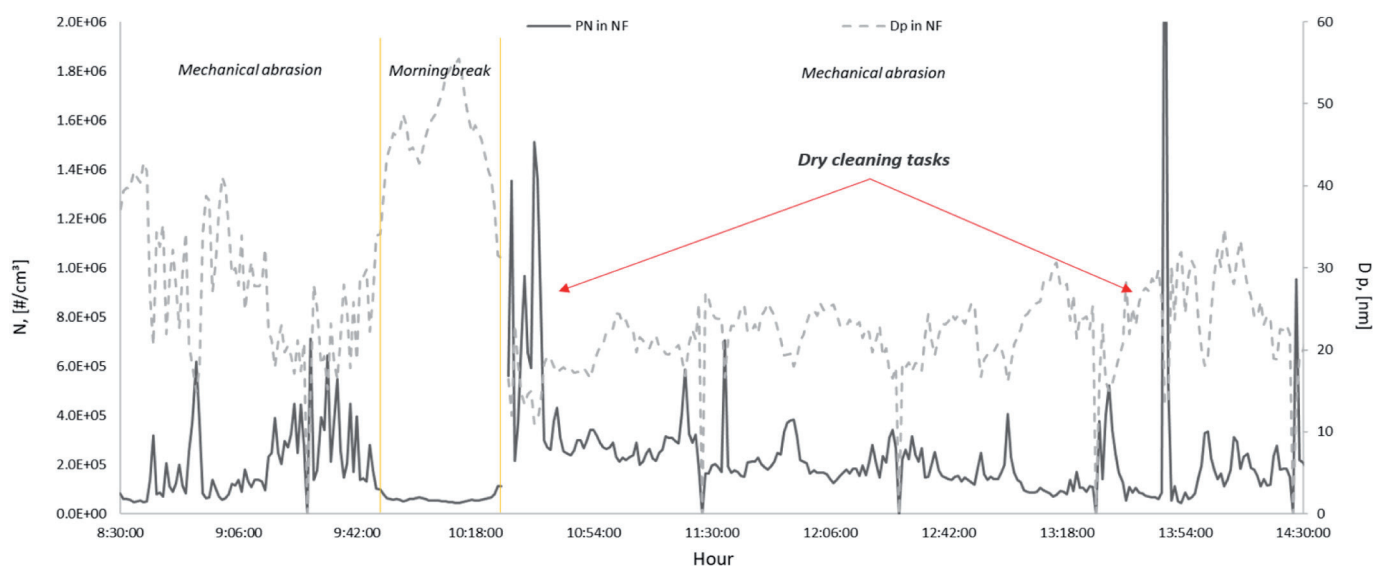


Fig. 3. Particle number concentrations ($/\text{cm}^3$) and mean particle diameter (nm) in the near-field (NF) and far-field (FF) monitoring locations in the shipyard, monitored with DiSCmini (NF) and NanoScan (FF), on 15/01/2020.

Table 1
Monitoring instrumentation deployed in the workshop and the shipyard.

Instrument		Manufactured	Sample flow rate (l/min)	Particle size range	Concentration range	Time resolution
Miniature diffusion size classifier (DiSCmini Matter Aerosol AG)	Particle number concentration, mean particle size and alveolar lung deposited surface area	Testo, Wohlen, Switzerland	1	0.3–10 μm (16 channels)	$0-3 \times 10^3/\text{cm}^3$	1 min
Electrical mobility spectrometer (NanoSacrn SMPS TSI Model 3910)	Particle number concentration and particle size distribution	TSI Inc., Shoreview, MN, US	0.7	10–420 nm (13 channels)	$0-10^5/\text{cm}^3$	1 min
Mini wide range aerosol spectrometer (Mini-WRAS 1371)	Particle number and mass concentration and particle size distribution	Grimm Aerosol Technik, Ainring, Germany	1.2	10 nm–35 μm	$0.1-10^4 \mu\text{m}/\text{m}^3$ $3 \times 10^3-5 \times 10^6/\text{cm}^3$ (electrical) $0-3 \times 10^6/\text{cm}^3$ (optical)	1 min
Mini laser aerosol spectrometer (Grimm Mini-LAS)	Particle mass concentration	Grimm Aerosol Technik, Ainring, Germany	1.2	0.25–32 μm	$0.1-10^4 \mu\text{m}/\text{m}^3$	6 s
Light scattering laser photometer (DusTrak™ DRX aerosol monitor TSI Model 8533)	Particle mass concentration	TSI Inc., Shoreview, MN, US	3	PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ and PM_1	$0.001-150 \text{ mg}/\text{m}^3$	1 min

- **Chemical properties:** total lung-deposited surface area (LDSA) samplers (Koehler et al., 2009) collected particles on polyurethane foams, in the NF locations. The particle chemical composition was determined by acid digestion of the foams and analysis of the extracts by ICP-MS and ICP-OES. Three valid samples were collected from the workshop as well as three from the shipyard scenarios.

- **Physico-chemical properties:** single-particle analysis was carried out by Transmission Electron Microscopy on a J2100 TEM microscope coupled with an energy-dispersive X-ray (EDX) spectrometer, at the Barcelona University. Particles were collected on TEM grids (Quantifoil® Au grids with 1 μm diameter holes - 4 μm separation of 200 mesh) placed in sampling cassettes (SKC INC., USA, inlet diameter 1/8 in. filter diameter 25 mm) following the sampling setup described by Tsai et al., 2008. The cassettes were connected to an SKC Leland pump (3 l/min). Samples were collected from the NF in the workshop, and from the FF in the shipyard. 3 valid samples were collected from the workshop and 3 from the shipyard scenarios.

- **Cytotoxicity:** the potential effect of particles sampled on cell viability (cytotoxicity) was assessed by the MTT in vitro assay (Bessa et al., 2020; Davoren et al., 2007; Y Zheng et al., 2016). Samples were collected using an SKC BioSampler® connected to a sonic-flow BioLite+ pump (12.5 l/min) over 30 min, collecting particles with a <2 μm cutoff in liquid suspension. While the specific collection efficiency for nanoparticles was not determined, previous works have shown high efficiencies for particles around 1 μm (Zheng and Yao, 2017). The aerosol samples were collected directly into liquid suspension to avoid the interference from filter substrates in the subsequent determinations. The suspensions were stored cold after sample collection. A cell culture medium DMEM (Dulbecco's modified Eagle's medium) was used for collection. The collected samples were tested for cytotoxicity (cellular death) through the MTT assay (methylthiazolyl-diphenyl-tetrazolium bromide) by using in vitro human lung adenocarcinoma cell line A549 (Type II alveolar epithelium), considering the inhalation route as the main route of entry into the body. The cells were exposed to the particle suspensions, after which cell viability was determined. A549 cells were cultured in DMEM (Thermo Fisher Scientific) with 5% fetal bovine serum (Merck Life Science) and penicillin and streptomycin (100 $\mu\text{l}/\text{ml}$), and the culture were incubated in a humidified cell incubator at 37 °C with 5% CO_2 . The cells were grown to confluence in 96 well plates, and the airborne particle samples were incorporated using different dilution ratios: 1:1, 1:2, 1:4, and a control. Each concentration was assessed in three replicates per experiment, plates were read at 490 nm with a microplate reader, and

statistical analysis was conducted. Two valid samples were collected from the shipyard. Samples from the workshop are not available due to technical issues.

3. Results and discussion

3.1. Ultrafine particle release and exposure impacts

The results obtained during one representative day in the workshop and shipyard, respectively, are shown in Figs. 2 and 3. The average results from the entire monitoring periods are summarised in Table 2.

In the workshop (Fig. 2), particle number concentrations and diameters varied largely throughout the day as a function of the activities (e.g., mechanical abrasion, dripping). During activity periods, peak (1-min) particle number concentrations reached up to $1.4 \times 10^5/\text{cm}^3$ in the NF and $0.8 \times 10^5/\text{cm}^3$ in the FF, with mean diameters 20 nm and 25 nm, respectively (excluding peaks derived from dry cleaning tasks) (Figs. 2 and 3). Mean particle diameters <20 nm, close to the instrument's lower detection limit (10 nm, according to the manufacturer), were recorded during mechanical abrasion. As expected, concentrations decreased ($5-16 \times 10^3/\text{cm}^3$) and mean particle diameters increased (40 nm) during the morning activity break, when aerosol concentrations monitored were similar to ambient air concentrations, characterised by aged diesel soot as a main component (Brines et al., 2015; Viana et al., 2017). Particle number concentrations were highest in the NF (emission source) and decreased towards the FF due to transport and particle agglomeration. Ultrafine particle impacts across the workshop were statistically significant when compared with background concentrations according to Asbach et al. (2012b), even if they were not considered especially high when compared to other industrial scenarios with similar mechanical abrasion and thermal activities ($10-60 \times 10^5/\text{cm}^3$ in an automotive grey iron foundry, Evans et al., 2008; $1-100 \times 10^5/\text{cm}^3$ in a metallurgical coke production facility, Weitkamp et al., 2005; $6-8 \times 10^5/\text{cm}^3$ in a sewage sludge industry, Ferge et al., 2004). This was probably the result of relatively low temperature generation process (mechanical abrasion) and the effectiveness of the combination of local exhaust ventilation systems built into each of the abrading tables, and open doors (natural ventilation).

In terms of human exposure impacts, while they were relevant in the NF location (comparable to the breathing zone), workers always wore personal protective equipment (PPE) whenever the mechanical abraders (handheld orbital sanders, in this case) were in operation. In other industrial sectors such as metallurgy, ceramic or pigment (Salmatonidis et al., 2019; Viana et al., 2017), the concentration registered in far field were significantly higher than in the background,

Table 2
Mean particle number and mass concentrations, and diameter, monitored in the near-field locations (NF) in the workshop and shipyard. Selected literature studies are shown for comparison.

	Date	Activities	Particle number ^a (/cm ³)	Dp ^a (nm)	Inhalable ^b (µg/m ³)	Thoracic ^b (µg/m ³)	Respirable ^b (µg/m ³)	Statistically significant
Workshop	20/11/2019	Mechanical abrasion	6.4 * 10 ⁴ -7.9 * 10 ⁴	20-25	6759-7439	1987-2329	613-771	Yes (all fractions)
	21/11/2019	Background	0.5 * 10 ⁴	37	936	591	292	-
		Finishing treatment	2.6 * 10 ⁴	32	800	253	87	Yes (all fractions)
Shipyard	14/01/2020	Mechanical abrasion	8.1 * 10 ⁴	23	16,374	3356	967	Yes (all fractions)
		Background	1.2 * 10 ⁴	36	- ^c	- ^c	- ^c	-
		Abrasion (4 exhaust systems)	5.0 * 10 ⁵	-	915	523	114	-
	15/01/2020	Abrasion (8 exhaust systems)	0.92 * 10 ⁵	24	3365	1614	274	-
		Background	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	-
	16/01/2020	Abrasion (8 exhaust systems)	1.8 * 10 ⁵ -2.1 * 10 ⁵	23-30	2357-5926	1415-2998	287-492	Yes (all fractions)
	16/01/2020	Background	0.6 * 10 ⁵	35	87	63	22	-
Abrasion (8 exhaust systems)		2.7 * 10 ⁵ -3.9 * 10 ⁵	24-27	3546-5047	2129-3087	565-786	Yes (all fractions)	
Background			0.4 * 10 ⁵	48	130	100	49	-
Selected literature studies for comparison								
Industrial process	Particle number (N) concentration range monitored (/cm ³)							Reference
Automotive grey iron foundry	10-60 * 10 ⁵							Evans et al., 2008
Sewage sludge industry	6-8 * 10 ⁵							Ferge et al., 2004
Metallurgical coke production facility	1-100 * 10 ⁵							Weitkamp et al., 2005

^a Monitored with DiscMini.

^b Monitored with Mini-WRAS in the workshop and Mini-LAS in the shipyard.

^c Instrument failure.

^d Monitoring started after the morning break.

hence the use of PPE of these areas should be specifically included in the safety and health protocols. In addition, the correct fitting of the PPE should be controlled and monitored to guarantee worker's protection. As a result, it is recommended that, in industrial settings, health and safety protocols should apply a comprehensive approach covering all types of locations (near- and far-field) and periods (activity and non-activity).

A similar pattern was observed in the shipyard (Fig. 3), with statistically significant concentration increases (compared to background) during activity periods and a clear decrease during the morning break. Peak (1-min) particle number concentrations were higher in the tent than in the workshop (7.2 * 10⁵/cm³ in the shipyard vs. 1.4 * 10⁵/cm³ in the workshop, in the NF), even though workers were using the same type of handheld orbital sanders, probably owing to the lower efficiency of the mechanical ventilation systems inside the tent and to the fact that there was almost no manual abrading in the shipyard. Particle concentrations were relatively stable throughout the day (aside from peaks resulting from dry cleaning), due to the more continuous operation of the sanders and the larger number of workers operating them (8-10 workers in the shipyard vs. 6 in the workshop). Mean concentrations during mechanical abrasion were in the order of 1.8-5.0 * 10⁵/cm³ (23-30 nm; Table 2) in the NF location, indicating high personal exposures to process-generated ultrafine particles. These concentrations were higher than in the workshop and in the range of industrial activities such as drilling, soldering, welding, laser welding and engraving, and thermal spraying (Buist, 2017; Viana et al., 2017; Viitanen et al., 2017).

The activities in both scenarios (workshop and shipyard) resulted in ultrafine particle formation (nucleation of new particles) and release to workplace air, with potential for impacts on personal exposure. Previous works (Fonseca et al., 2015; Ribalta et al., 2019a, 2019b; Salmatonidis et al., 2019) carried out in settings where no nanoadditives were used, detected new particle formation events from high-energy industrial activities, mostly thermal in nature (e.g., thermal spraying, ceramic tile sintering). Conversely, in the scenarios assessed in this work ultrafine particles were released by means of mechanical activities. This type of release was either not detected in previous experiments (Golanski et al., 2011) or only reported by a very limited number of studies (Gonzalez-Pech et al., 2019), under laboratory conditions

(Koivisto et al., 2017, and references therein) or in chamber studies (Lee et al., 2016). Therefore, our results provide new evidence on the release of incidental ultrafine particles during high-energy mechanical activities in real-world industrial settings.

3.2. Particle emissions in the workshop vs. the shipyard

The results from the full monitoring campaigns for the near field (NF) are summarised in Table 2. Results are shown for the NF only as the most representative of the abrasion activities and their direct impacts on exposure. In addition to ultrafine particles, particle mass concentrations in various size fractions were also monitored in both scenarios. In terms of particle number, the highest concentrations recorded during the activity were related with dry cleaning operations (on average 8.5 * 10⁴/cm³, with peaks up to 10⁶/cm³, Figs. 2 and 3), indicating that some cleaning activities should be carefully revised and/or redesigned (e.g., by using closed cabins). However, exposure impacts of these peaks may be considered minimal in terms of the cumulative exposure due to their short duration. In contrast, abrasion resulted in the largest increases in particle number concentration when compared to background concentrations, which were higher in the shipyard (up to 3.9 * 10⁵/cm³) than in the workshop (8.1 * 10⁴/cm³). The ventilation systems in the shipyard improved aerosol concentrations, as evidenced by the contrast between the periods with 4 active extraction systems (5.0 * 10⁵/cm³) and 8 active extraction systems (9.2 * 10⁴/cm³). No significant variability was observed regarding mean particle diameters, which ranged between 20 and 32 nm in both scenarios.

Particle mass concentrations, on the other hand, were higher in the workshop (respirable fraction, 613-967 µg/m³) than in the shipyard (114-786 µg/m³). This is probably a result of the air volume in the different scenarios (lower dilution in the workshop, with smaller size than the tent in the shipyard), and to the configuration of the local exhaust ventilation systems, which in the workshop were built in the tables and therefore were less efficient for coarser dust accumulated on the ground (which was accessible for resuspension by the workers). The particle mass emissions generated by the abrasion activities were statistically significant in both scenarios according to Asbach et al. (2012a). In comparison to the literature, particle concentrations were higher than

those recorded during industrial activities ($150\text{--}190\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $40\text{--}116\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ for the respirable fraction in a machining centre and in a foundry, respectively; [Gonzalez-Pech et al., 2019](#); $340\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ for the thoracic fraction during packaging of carbon black; [Kuhlbusch et al., 2004](#)) or comparable to them ($150\text{--}600\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ for the respirable fraction during packing of clay materials; [Ribalta et al., 2019a, 2019b](#)).

Finally, despite the lower concentrations in the shipyard relative to the workshop, mass concentrations in the shipyard are relevant due to potential impacts in harbour waters and the aquatic ecosystem: fine and coarse particles are deposited on the ground inside and outside the tents and are swept away by the cleaning crews following best practice protocols. These included dry and wet collection of the dust generated and post-treatment of the wastewater generated. However, deposited dust (from the tents but also from other sources such as vehicular traffic across the shipyard) has the potential to reach surface waters (20% of particulate in surface waters originate from man-made sources; [Gómez et al., 2015](#); [Koulouri et al., 2008](#)). This is a key potential impact which should be studied in further detail. While dust management protocols and best practices were in place in the shipyard, it is unlikely that this risk can be fully avoided at all times.

3.3. Particle morphology and chemical characterisation

Different particle morphologies and tracers were observed by TEM which related to the main chemical components of the coatings being abraded (Table S1). The most abundant type of particle observed were fine and ultrafine particles of irregular morphology, detected equally in the workshop and the shipyard (Fig. 4a–e). These particles, ranging between 50 nm and >2000 nm in diameter, included key tracers of pigments (Ti, Mg, Si, Zn, Cu) as main components and were therefore interpreted as resulting from mechanical abrasion of the coating materials by the orbital sanders. Similar irregular-shaped fine and ultrafine particles are reported in previous works involving comparable mechanical processes at laboratory scale ([Smulders et al., 2014](#)) and in industrial settings (e.g., a machining centre, [Gonzalez-Pech et al., 2019](#)).

In addition, fine metallic particles with shapes suggesting the influence of melting, with diameters <1000 nm, were also detected in the shipyard (Fig. 4f, bottom). Examples of tracers were Pb, Zn and Cu. The rounded shapes of these particles suggest partial or total melting,

probably caused by the friction of the orbital sanders against the coatings being abraded. The high organic composition of the coatings (Table S1) supports the possibility of melting of the coating materials. The fact that this kind of particle was detected in the shipyard only, and not in the workshop, may point to the duration of the abrasion activity as a relevant parameter (as well as the larger surfaces being treated), given that the activities were longer (in time) in the shipyard than in the workshop, therefore probably reaching higher surface temperatures in the shipyard, while the type of mechanical sanders was common in both scenarios. Also, the coatings being abraded were different, even if they had a similar organic base (toluene- and ethylacetate-based; Table S1). Incidental nanoparticle formation by melting of coating materials and subsequent new-particle formation of comparable spherical metallic particles was previously reported in the framework of thermal spraying activities at industrial scale ([Salmatoniadis et al., 2019](#); [Viana et al., 2017](#)). Future work will involve real-time monitoring of the actual temperatures reached by the surface being abraded, in order to assess the potential role of chemical components subject to volatilisation in the composition of the coatings.

Finally, in addition to the ultrafine particles incidentally formed during abrasion (through mechanical or thermal processes), markedly regular nanoparticles were also observed (Fig. 5). These particles were only identified in the shipyard, and their regular shapes indicate that they were engineered and probably used as nano-additives in the coatings. The use of engineered nanoparticles (Ti, Zr, Au, Pb, Ag, Cu; [Khan et al., 2019](#); [Kittelson et al., 2004](#); [Miller et al., 2020](#); [Morgeneyer et al., 2018](#), among others) has increased in recent years in the pigment sector, to enhance coating properties such as anti-drip or anti-fogging ([Wu et al., 2020](#)). Specifically, in the shipping sector, Ag, Zn and Zr nano-additives are frequently for antimicrobial protection, Ti for absorption of ultraviolet radiation for cleaning and water treatment ([Chouirfa et al., 2018](#)), and Cu biocides in anti-fouling paints ([Miller et al., 2020](#)). The engineered nanoparticles detected in the shipyard samples showed characteristic triangular and hexagonal shapes (Fig. 5a, c), as well as other polygonal shapes (Fig. 5b), and they were detected as single nanoparticles with diameters <50 nm (Fig. 5d) as well as embedded in larger aggregates formed by the major components of the coatings (traced by Ti, Fe, Zr; Fig. 5a–c). Their main chemical tracers were Ti, Zr and Fe for the oval and hexagonal-shaped particles,

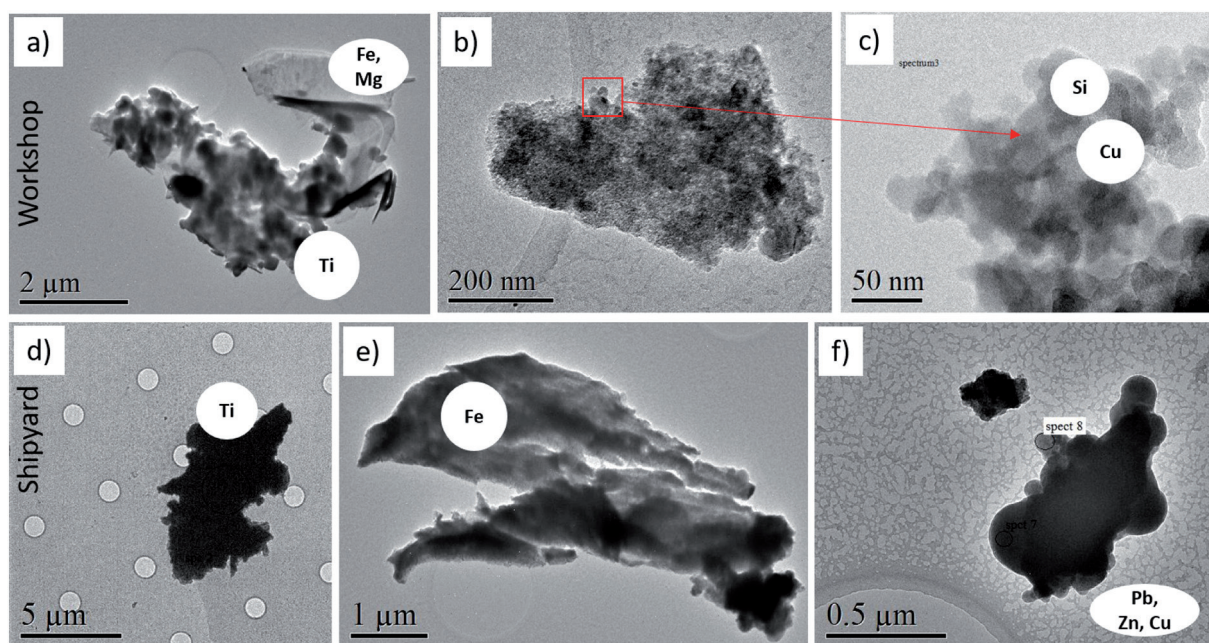


Fig. 4. Particles collected on TEM grids in the workshop (top) and in the shipyard (bottom).

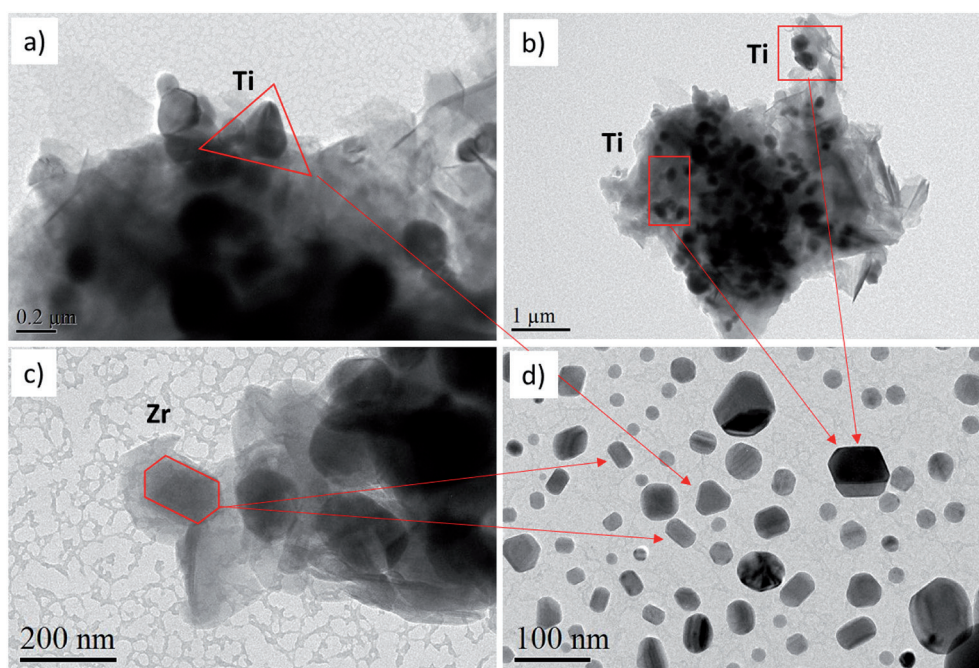


Fig. 5. Engineered nanoparticles detected on TEM samples collected in the shipyard.

and Ti for the triangular and polygonal nanoparticles. The specific chemical composition of the coatings being abraded is unknown, as the technical specifications only reported the paint's main components (mostly TiO_2 , with no reference to the particle size distribution of the pigments). No reference to nano-additives was found in the technical specification sheets. According to the literature (Morgeneyer et al., 2018), the particle morphologies observed in this work are comparable to engineered nanoparticles available on the market for commercial or research use.

In sum, the aerosols released during abrasion in the shipyard contained a mixture of incidental ultrafine and fine particles, generated as a result of mechanical abrasion, and engineered nanoparticles, released together with the coating being abraded. In terms of human health impacts, the incidental and engineered particles detected were found in particle size ranges (<100 nm for engineered nanoparticles, and <500 nm and larger for the aggregates) with major potential health hazard due to their ability to penetrate deepest in the human health respiratory tract (Oberdörster, 2001). Therefore, the release of both types on nanoparticles to workplace air has implications from the point of view of human exposure, if PPE are not adequately implemented. In addition, the potential for ambient air impacts in the harbour area is also relevant, given that the efficiency of the filtration systems in the shipyard tent (connected to the exhaust systems) were not tested in the present study. This is the target of ongoing research in the same shipyard. Finally, potential impacts on the aquatic environment should also be taken into account, as deposited dust may contribute to surface waters in the harbour area, as described above. The release rate of metallic nanoparticles in harbour areas due to mechanical abrasion should be quantified and compared to their release on open sea water from anti-fouling paints (e.g., comparing the active abrasion in the harbour versus the passive abrasion by water during sailing). Further research is necessary on this topic. For example, release rates in the order of <1 to 12 mg/l were reported by Zhang et al. (2017) for TiO_2 and SiO_2 engineered nanoparticles during weathering of paints in laboratory conditions. Anthropogenic inputs of metal particles have been identified as a significant disruptor of surface water composition in Mediterranean coastal areas (Algül and Beyhan, 2020; Grousset et al., 1995; Heimbürger et al., 2011). While experimental studies have provided evidence for the release of engineered nanomaterials into

the environment from nano-enabled products (textiles, paints, etc.) (Gottschalk et al., 2010, among others), the consequences on surface water composition and the aquatic environment of the potential release of engineered metallic nanoparticles to the Mallorca harbour area waters still remain to be evaluated.

3.4. Chemical profile of lung-deposited aerosols

Aerosol samples were collected on polyurethane forms to characterise the chemical profile of the total aerosol deposition in the human respiratory tract (Koehler et al., 2009), in the scenarios assessed. In addition to the contribution from ultrafine and nanoparticles described in Figs. 4 and 5, personal exposure and aerosol deposition along the respiratory tract were dominated by the chemical components in coarser particles (Fig. 6). Clear differences were observed between the workshop and the shipyard, in terms of chemical profiles and their repeatability over different days. While the chemical profile of lung-deposited aerosols was mostly constant throughout the different days in the shipyard, large variability was observed across the workshop samples. This was a result of the larger variability in activities in the workshop (mechanical abrasion, manual abrasion, dripping, etc.) which contrasted with the mechanical abrasion carried out throughout the sampling period in the shipyard. In spite of the limited number of samples available (six 8-h samples), these results support the applicability of this sampler, which can be deployed in future real-world high exposure occupational settings. It should be noted that the samples collected were representative of the workers' full 8-hour shifts, and therefore of their actual exposures.

In terms of chemical profiles, particle composition in the shipyard was dominated by the composition of the coating materials, with the largest relative contributions from Ti (43–49%), Mg (29–32%) and Al (8–9%). These are the same tracers observed in Fig. 6, confirming the abrasion of coatings as the main emission source. Ca and Fe were also relevant contributors (7%) to deposited aerosol fraction, in the shipyard. In the workshop, conversely, concentrations were much more variable on the different sampling days and areas of the workshop, with major tracers Ba (12–40%), K (2–41%), Ca (10–44%), Ti (6–26%) and Al (4–14%). When comparing with other studies using the same sampler,

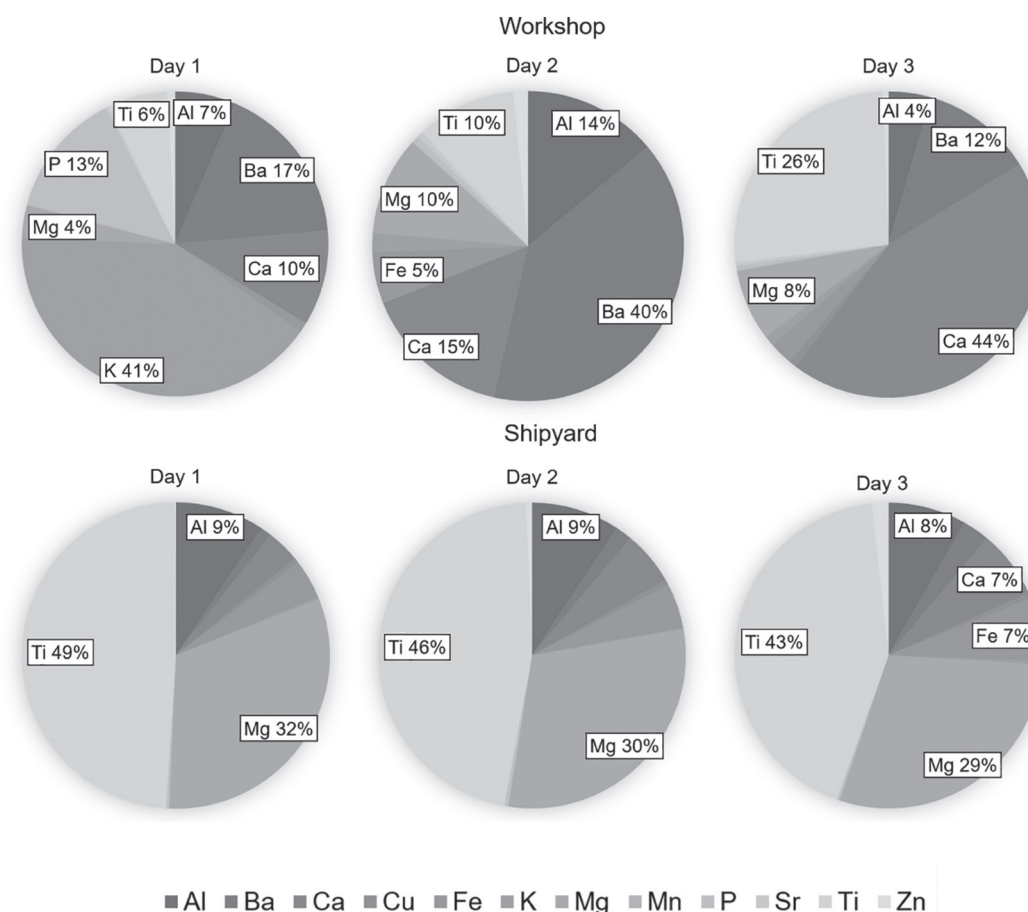


Fig. 6. Chemical composition of lung-deposited aerosols sampled on each day in the workshop (top) and the shipyard (bottom).

concentrations were lower than those reported during exposure to stainless-steel welding fumes (Newton et al., 2021) for lung-deposited Ni (0.3-87 µg/m³ vs. 0.4-1.9 µg/m³ in this work) and Cr (0.5-192 µg/m³ vs. 0.5-3.1 µg/m³ in this work), for traditional tracers of welding emissions. Conversely, concentrations of tracers of the coatings were up to one order of magnitude higher than concentrations measured for workers welding stainless steel (8-9 µgTi/m³, 5-6 µgMg/m³, 1-2 µgAl/m³). As with the metallic nanoparticles described in the previous section, the potential release of fine and coarse metal-bearing particles to surface waters may have environmental implications in terms of bio-accumulation in aquatic species (Jitar et al., 2015; Maceda-Veiga et al., 2012; Yigit et al., 2018).

3.5. Aerosol cytotoxicity

The results obtained in the MTT assay refer to the average effective concentration (EC₅₀), or the concentration affecting 50% of the cell population. The aim of these analyses was to evaluate cell viability after exposure of the cells to the aerosol concentrations sampled, which was only possible in the shipyard due to technical issues with the sampling medium in the workshop. In addition, the complexity of the experimental setup in the shipyard allowed for the collection of only 2 samples, both of them representative of the indoor background aerosol mix (impacted by abrasion and dust resuspension emissions). Cell viability was evaluated after exposure of the cells to the aerosol concentrations monitored in the shipyard, in such a way that concentration-dependent results could only be assessed by diluting the original sample (Fig. 7), in a similar approach to (Lu et al., 2015).

Reduced cell viability was observed after exposure to the original PM samples (without dilution; 35.5-36.8%), when compared to the internal

control (which showed no decrease), suggesting that exposure to the particles collected had an effect on cell function. This decrease was comparable and even larger than the one reported by Lu et al. (2015) for exposure to ZnO engineered nanoparticles (40%, for concentrations of 100 µg/ml), who concluded that the local concentration effect of heavy metals in A549 cells (as well as the induction of oxidative stress by the particles) may be responsible for the observed cellular damage. The lower cell viability in our work (testing environmental, or incidental, particles) is also consistent with the conclusion by Lu et al. (2015)

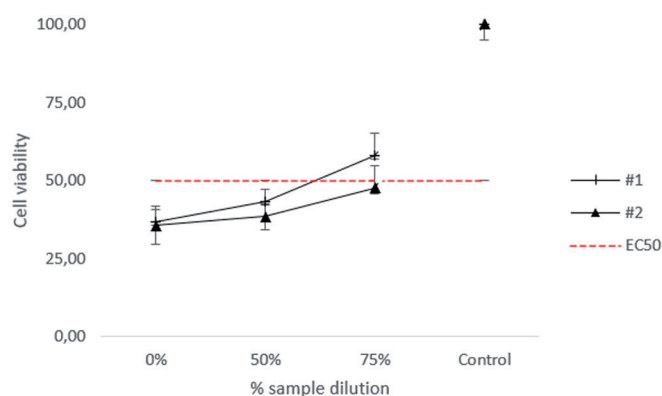


Fig. 7. Cell viability (in %) for the two particle samples (with particle diameters <2 µm in suspension) collected in the shipyard, as a function of sample dilution (0% dilution: raw sample as collected in the shipyard; 50% dilution: sample diluted by 50%; etc.). Both samples correspond to repetitions of the same aerosol mix.

that engineered nanoparticles were not as toxic to lung cells as environmental particles. However, a larger dataset is necessary to extract statistically significant conclusions. The comparability between the results from both samples was high, supporting the robustness of the analyses as both samples were collected during similar abrading activities.

Cell viability increased as the sample was diluted, suggesting that the observed effect is dose-dependent. However, as stated above, these are only preliminary results based on the 2 available samples. Only after diluting the sample by a factor of 1:4 (75% dilution) did cell viability increase above the EC₅₀, highlighting the relevance of PPE to avoid potential exposures in the NF and FF locations.

4. Conclusions

Recreational ship refit and repair operations are relevant sources of potentially health and environmentally hazardous ultrafine particles. Two different types of ultrafine particles were observed during mechanical abrasion of surface coatings: (1) regular (triangular, hexagonal) engineered nanoparticles (Ti-, Zr-, Fe-based) which were originally embedded as nano-additives in the coatings, and (2) irregular, incidental particles emitted directly or formed during the abrasion activity. Particle number concentrations monitored were in the range of industrial activities such as drilling, welding or laser engraving, and were also statistically significant in terms of increases in particle mass concentrations. The chemical composition of particles <4 µm (with major components Ti, Al, Ba and Zn) evidenced that the emission source were the coatings being abraded. In vitro toxicity assessments showed reduced cell viability and a moderate potential for cytotoxic effects, which were comparable to results on engineered nanoparticle toxicity in the literature. These results are relevant in terms of health and environmental impacts.

Despite best practices in place in the scenarios evaluated regarding general exhaust ventilation systems and personal protective equipment, it is unlikely that exposures can be fully avoided at all times. Therefore, in order to ensure effective worker's protection in complex real-world scenarios, it is advisable that risk management protocols take a holistic view, with comprehensive protection protocols covering not only activity periods in the NF but also shutdowns and FF locations. This is considered essential to maximise worker protection. Finally, the effectiveness of protocols in place to remove settled dust (from the tents and other shipyard sources) should be monitored to prevent the release of metallic engineered and incidental nanomaterials, as well as fine and coarse particles, to the coastal surface waters.

CRedit authorship contribution statement

M. López: Formal analysis, Methodology, Data analysis, Writing - original draft
 A. López Lilao: Methodology, Fieldwork, Data analysis
 C. Ribalta: Methodology, Fieldwork, Data analysis
 Y. Martínez: Fieldwork
 N. Piña: Fieldwork
 A. Ballesteros: Toxicity analysis
 C. Fito: Toxicity analysis
 K. Koehler: Methodology
 A. Newton: Methodology
 E. Monfort: Conceptualization, Writing - review of initial draft
 M. Viana: Conceptualization, Formal analysis, Methodology, Writing - review of initial draft.

Declaration of competing interest

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

Acknowledgements

This work was carried out in the framework of project IDEALPORT (RTI2018-098095-B-C21). It was also supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (Project CEX2018-000794-S) and by AGAUR (project 2017 SGR41). The authors gratefully acknowledge the extensive knowledge of harbour operations and on-site technical support provided by Global Yatching Group plc.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150216>.

References

- Alastuey, A., Moreno, N., Querol, X., Viana, M., Artíñano, B., Luaces, J.A., Basora, J., Guerra, A., 2007. Contribution of harbour activities to levels of particulate matter in a harbour area: Hada Project-Tarragona Spain. *Atmos. Environ.* 41 (30). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.015>.
- Algül, F., Beyhan, M., 2020. Concentrations and sources of heavy metals in shallow sediments in Lake Bafa, Turkey. *Sci. Rep.* 10 (1), 11782. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68833-2>.
- Artíñano, B., Gómez-Moreno, F.J., Pujadas, M., Moreno, N., Alastuey, A., Querol, X., Martín, F., Guerra, A., Luaces, J.A., Basora, J., 2007. Measurement of particulate concentrations produced during bulk material handling at the Tarragona harbor. *Atmos. Environ.* 41 (30), 6344–6355. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.12.020>.
- Asbach, C., Alexander, C., Clavaguera, S., Dahmann, D., Dozol, H., Faure, B., Fierz, M., Fontana, L., Iavicoli, I., Kaminski, H., MacCalman, L., Meyer-Plath, A., Simonow, B., van Tongeren, M., Todea, A.M., 2017. Review of measurement techniques and methods for assessing personal exposure to airborne nanomaterials in workplaces. *Sci. Total Environ.* 603–604 (October), 793–806. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.049>.
- Asbach, C., Kuhlbusch, T., Kaminski, H., Plietzko, S., Götz, U., Voetz, M., Dahmann, D., 2012. Authors: SOP-Tiered Approach Tiered Approach for the Assessment of Exposure to Airborne Nanoobjects in Work-Places.
- Asbach, C., Kuhlbusch, T., Kaminski, H., Stahlmecke, B., Plietzko, S., Götz, U., Voetz, M., Kiesling, H.-J., Dahmann, D., 2012. Standard operation procedures for assessing exposure to nanomaterials, following a tiered approach. http://www.nanogem.de/cms/nanogem/upload/Veroeffentlichungen/nanoGEM_SOPs_Tiered_Approach.pdf.
- Balears, P.de, 2021. Ship Refurbishment Stats.
- Bessa, M.J., Brandão, F., Fokkens, P., Cassee, F.R., Salmattonidis, A., Viana, M., Vulpoi, A., Simon, S., Monfort, E., Teixeira, J.P., Fraga, S., 2020. Toxicity assessment of industrial engineered and airborne process-generated nanoparticles in a 3D human airway epithelial in vitro model. *Nanotoxicology* 15 (4), 542–557.
- Bressot, C., Shandilya, N., Jayabalan, T., Fayet, G., Voetz, M., Meunier, L., Le Bihan, O., Aguerre-Chariol, O., Morgener, M., 2018. Exposure assessment of nanomaterials at production sites by a short time sampling (STS) approach: strategy and first results of measurement campaigns. *Process Saf. Environ. Prot.* 116, 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.02.012>.
- Bressot, C., Shandilya, N., Nogueira, E.S.D.C., Cavaco-Paulo, A., Morgener, M., Le Bihan, O., Aguerre-Chariol, O., 2015. Exposure assessment based recommendations to improve nanosafety at nanoliposome production sites. *J. Nanomater.* 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/931405>.
- Brines, M., Dall'Osto, M., Beddows, D.C.S., Harrison, R.M., Gómez-Moreno, F., Núñez, L., Artíñano, B., Costabile, F., Gobbi, G.P., Salimi, F., Morawska, L., Sioutas, C., Querol, X., 2015. Traffic and nucleation events as main sources of ultrafine particles in high-insolation developed world cities. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (10), 5929–5945. <https://doi.org/10.5194/acp-15-5929-2015>.
- Broome, R.A., Fann, N., Cristina, T.J.N., Fulcher, C., Duc, H., Morgan, G.G., 2015. The health benefits of reducing air pollution in Sydney, Australia. *Environ. Res.* 143 (Pt A), 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.09.007>.
- Brunelli, A., Calgaro, L., Semenzin, E., Cazzagon, V., Giubilato, E., Marcomini, A., Badetti, E., 2021. Leaching of nanoparticles from nano-enabled products for the protection of cultural heritage surfaces: a review. *Environ. Sci. Eur.* 33 (1). <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00493-z>.
- HE Buist (2017). Applicability of provisional NRVs to synthetic nanomaterials. A study within the frame of the project Update of the NRVs. Tno 2017 R10424, 1–48. doi: 10.13140/RG.2.2.18241.25445.
- Bundschuh, M., Filser, J., Lüderwald, S., McKee, M.S., Metreveli, G., Schaumann, G.E., Schulz, R., Wagner, S., 2018. Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? *Environ. Sci. Eur.* 30 (1). <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0132-6>.
- Cesari, D., Genga, A., Ielpo, P., Siciliano, M., Mascolo, G., Grasso, F.M., Contini, D., 2014. Source apportionment of PM_{2.5} in the harbour-industrial area of Brindisi (Italy): identification and estimation of the contribution of in-port ship emissions. *Sci. Total Environ.* 497–498, 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.007>.
- Chouirfa, H., Bouloussa, H., Migonney, V., Falentin-Daudré, C., 2018. Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications. *Acta Biomater.* 83, 37–54.

- Clar, J.G., Platten, W.E., Baumann, E.J., Remsen, A., Harmon, S.M., Bennett-Stamper, C.L., Thomas, T.A., Luxton, T.P., 2018. Dermal transfer and environmental release of CeO₂ nanoparticles used as UV inhibitors on outdoor surfaces: implications for human and environmental health. *Sci. Total Environ.* 613–614, 714–723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.050>.
- Contini, D., Gambaro, A., Belosi, F., Pieri, S.De, Cairns, W.R.L., Donato, A., Zanotto, E., Citron, M., 2011. The direct influence of ship traffic on atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀ and PAH in Venice. *J. Environ. Manag.* 92 (9), 2119–2129. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.01.016>.
- Corbett, J.J., Lack, D.A., Winebrake, J.J., Harder, S., Silberman, J.A., Gold, M., 2010. Arctic shipping emissions inventories and future scenarios. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (19), 9689–9704. <https://doi.org/10.5194/acp-10-9689-2010>.
- Davoren, M., Herzog, E., Casey, A., Cottineau, B., Chambers, G., Byrne, H.J., Lyng, F.M., 2007. In vitro toxicity evaluation of single walled carbon nanotubes on human A549 lung cells. *Toxicol. in Vitro* 21 (3), 438–448. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2006.10.007>.
- EEA, 2013. *The Impact of International Shipping on European Air Quality and Climate Forcing*. EUROSTAT. <https://ec.europa.eu/eurostat>.
- EUROSTAT. (2019). EUROSTAT. <https://ec.europa.eu/eurostat>.
- Evans, D.E., Heitbrink, W.A., Slavin, T.J., Peters, T.M., 2008. Ultrafine and respirable particles in an automotive grey iron foundry. *Ann. Occup. Hyg.* 52 (1), 9–21. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mem056>.
- Faber, J., Hanayama, S., Zhang, S., Pereda, P., Comer, B., Hauerhof, E., Smith, T., Zhang, Y., Kosaka, H., Adachi, M., Bonello, J.-M., Galbraith, C., Gong, Z., Hirata, K., Hummels, D., Kleijn, A., Lee, D.S., Liu, Y., W., Svan der L., Xing, H., 2020. *Fourth IMO GHG Study*.
- Ferge, T., Maguhn, J., Felber, H., Zimmermann, R., 2004. Particle collection efficiency and particle re-entrainment of an electrostatic precipitator in a sewage sludge incineration plant. *Environ. Sci. Technol.* 38 (5), 1545–1553. <https://doi.org/10.1021/es034709s>.
- Fonseca, A.S., Viana, M., Querol, X., Moreno, N., de Francisco, I., Estepa, C., de la Fuente, G.F., 2015. Ultrafine and nanoparticle formation and emission mechanisms during laser processing of ceramic materials. *J. Aerosol Sci.* 88, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2015.05.013>.
- Göhler, D., Stüntz, M., Hillemann, L., Vorbau, M., 2010. Characterization of nanoparticle release from surface coatings by the simulation of a sanding process. *Ann. Occup. Hyg.* 54 (6), 615–624. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meq053>.
- Golanski, L., Gaborieau, A., Guiot, A., Uzu, G., Chatenet, J., Tardif, F., 2011. Characterization of abrasion-induced nanoparticle release from paints into liquids and air. *J. Phys. Conf. Ser.* 304 (1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/304/1/012062>.
- Gómez, A.G., Ondiviela, B., Puente, A., Juanes, J.A., 2015. Environmental risk assessment of water quality in harbor areas: a new methodology applied to European ports. *J. Environ. Manag.* 155, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.042>.
- Gonzalez-Pech, N.I., Stebounova, L.V., Ustunol, I.B., Park, J.H., Anthony, T.R., Peters, T.M., Grassian, V.H., 2019. Size, composition, morphology, and health implications of airborne incidental metal-containing nanoparticles. *J. Occup. Environ. Hyg.* 16 (6), 387–399. <https://doi.org/10.1080/15459624.2018.1559925>.
- González, Y., Rodríguez, S., Guerra García, J.C., Trujillo, J.L., García, R., 2011. Ultrafine particles pollution in urban coastal air due to ship emissions. *Atmos. Environ.* 45 (28), 4907–4914. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.002>.
- Gottschalk, F., Scholz, R.W., Nowack, B., 2010. Probabilistic material flow modeling for assessing the environmental exposure to compounds: methodology and an application to engineered nano-TiO₂ particles. *Environ. Model. Softw.* 25 (3), 320–332. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2009.08.011>.
- Grousset, F.E., Quétel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X., Lambert, C.E., Guillard, F., Monaco, A., 1995. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 48 (3–4), 291–310. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)00056-J](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)00056-J).
- Heimbürger, L.-E., Migon, C., Cossa, D., 2011. Impact of atmospheric deposition of anthropogenic and natural trace metals on northwestern Mediterranean surface waters: a box model assessment. *Environ. Pollut.* 159 (6), 1629–1634. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.046>.
- Jitar, O., Teodosiu, C., Oros, A., Plavan, G., Nicoara, M., 2015. Bioaccumulation of heavy metals in marine organisms from the Romanian sector of the Black Sea. *New Biotechnol.* 32 (3), 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.11.004>.
- Karl, M., Jonson, J.E., Uppstu, A., Aulinger, A., Prank, M., Sofiev, M., Jalkanen, J.-P., Johansson, L., Quante, M., Matthias, V., 2019. Effects of ship emissions on air quality in the Baltic Sea region simulated with three different chemistry transport models. *Atmos. Chem. Phys.* 19 (10), 7019–7053. <https://doi.org/10.5194/acp-19-7019-2019>.
- Keuken, M.P., Henzing, J.S., Zandveld, P., van den Elshout, S., Karl, M., 2012. Dispersion of particle numbers and elemental carbon from road traffic, a harbour and an airstrip in the Netherlands. *Atmos. Environ.* 54, 320–327. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.01.012>.
- Khan, I., Saeed, K., Khan, I., 2019. Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* 12 (7), 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2017.05.011>.
- Kittelson, D.B., Watts, W.F., Johnson, J.P., 2004. Nanoparticle emissions from Minnesota highways. *Atmos. Environ.* 38 (1), 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.037>.
- Koehler, K.A., Clark, P., Volckens, J., 2009. Development of a sampler for total aerosol deposition in the human respiratory tract. *Ann. Occup. Hyg.* 53 (7), 731–738. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mep053>.
- Koivisto, A.J., Jensen, A.C.Ø., Kling, K.I., Nørgaard, A., Brinch, A., Christensen, F., Jensen, K.A., 2017. Quantitative material releases from products and articles containing manufactured nanomaterials: Towards a release library. *NanoImpact*. vol. 5. Elsevier, pp. 119–132. <https://doi.org/10.1016/j.nimpact.2017.02.001>.
- Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Mäkelä, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N., 2008. Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.* 42 (26), 6542–6550. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.04.010>.
- Kuhlbusch, T.A.J., Neumann, S., Fissan, H., 2004. Number size distribution, mass concentration, and particle composition of PM₁, PM_{2.5}, and PM₁₀ in bag filling areas of carbon black production. *J. Occup. Environ. Hyg.* 1 (10), 660–671. <https://doi.org/10.1080/15459620490502242>.
- Kuhlbusch, Thomas A.J., Wijnhoven, S.W.P., Haase, A., 2018. Nanomaterial exposures for worker, consumer and the general public. *NanoImpact* 10 (June 2017), 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.nimpact.2017.11.003>.
- Lack, D.A., Corbett, J.J., 2012. Black carbon from ships: a review of the effects of ship speed, fuel quality and exhaust gas scrubbing. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (9), 3985–4000. <https://doi.org/10.5194/acp-12-3985-2012>.
- Ledoux, F., Roche, C., Cazier, F., Beaugard, C., Courcot, D., 2018. Influence of ship emissions on NO_x, SO₂, O₃ and PM concentrations in a North-Sea harbor in France. *J. Environ. Sci.* 71, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.030>.
- Lee, G.H., Ahn, K.H., Yu, I.J., 2016. Testing of nanoparticle release from a composite containing nanomaterial using a chamber system. *J. Vis. Exp.* 2016 (117), 54449. <https://doi.org/10.3791/54449>.
- Lee, G., You, S.(Iris), Ritchie, S.G., Saphores, J.-D., Jayakrishnan, R., Ogunseitan, O., 2012. Assessing air quality and health benefits of the Clean Truck Program in the Alameda corridor, CA. *Transp. Res. A Policy Pract.* 46 (8), 1177–1193. <https://doi.org/10.1016/j.tra.2012.05.005>.
- Lu, S., Zhang, W., Zhang, R., Liu, P., Wang, Q., Shang, Y., Wu, M., Donaldson, K., Wang, Q., 2015. Comparison of cellular toxicity caused by ambient ultrafine particles and engineered metal oxide nanoparticles. *Part. Fibre Toxicol.* 12.
- Maceda-veiga, A., Monroy, M., Sostoa, A., 2012. Metal bioaccumulation in the Mediterranean barbel (*Barbus meridionalis*) in a Mediterranean River receiving effluents from urban and industrial wastewater treatment plants. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 76, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.013>.
- Malherbe, L., Mandin, C., 2007. VOC emissions during outdoor ship painting and health-risk assessment. *Atmos. Environ.* 41 (30), 6322–6330. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.02.018>.
- Mamoudou, I., Zhang, F., Chen, Q., Wang, P., Chen, Y., 2018. Characteristics of PM_{2.5} from ship emissions and their impacts on the ambient air: a case study in Yangshan Harbor, Shanghai. *Sci. Total Environ.* 640–641, 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.261>.
- Manoli, E., Chelioti-Chatzidimitriou, A., Karageorgou, K., Kouras, A., Voutsas, D., Samara, C., Kampanos, I., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements bounded to airborne PM₁₀ in the harbor of Volos, Greece: implications for the impact of harbor activities. *Atmos. Environ.* 167, 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.08.001>.
- Martín, F., Pujadas, M., Artiñano, B., Gómez-Moreno, F., Palomino, I., Moreno, N., Alastuey, A., Querol, X., Basora, J., Luaces, J.A., Guerra, A., 2007. Estimates of atmospheric particle emissions from bulk handling of dusty materials in Spanish Harbours. *Atmos. Environ.* 41 (30), 6356–6365. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.12.003>.
- Martínez-Laserna, Yolanda, Expósito-Rossell, J.F., Deyá-Serra, P.M., Piña-Capó, M.de las N., Fonseca, A.S., Viana, M., 2016. OCCUPATIONAL EXPOSURE OF PARTICULATE MATTER DURING SANDING OPERATIONS OF VESSEL SURFACE. *Workplace and Indoor Aerosols Conference 2016, Barcelona*.
- Mayet, R., 2017. The EU port policy and green ports. *European Energy Innovation*. <http://www.europeanenergyinnovation.eu/Articles/Autumn-2017/The-EU-port-policy-and-green-ports>.
- Mericco, E., Donato, A., Gambaro, A., Cesari, D., Gregoris, E., Barbaro, E., Dinoi, A., Giovanelli, G., Masieri, S., Contini, D., 2016. Influence of in-port ships emissions to gaseous atmospheric pollutants and to particulate matter of different sizes in a Mediterranean harbour in Italy. *Atmos. Environ.* 139, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.024>.
- Miller, R.J., Adeleye, A.S., Page, H.M., Kui, L., Lenihan, H.S., Keller, A.A., 2020. Nano and traditional copper and zinc antifouling coatings: metal release and impact on marine sessile invertebrate communities. *J. Nanopart. Res.* 22 (5). <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04875-x>.
- Minguillón, M.C., Arhami, M., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2008. Seasonal and spatial variations of sources of fine and quasi-ultrafine particulate matter in neighborhoods near the Los Angeles-Long Beach harbor. *Atmos. Environ.* 42 (32), 7317–7328. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.036>.
- Moore, K., Krudysz, M., Pakbin, P., Hudda, N., Sioutas, C., 2009. Intra-community variability in total particle number concentrations in the San Pedro harbor area (Los Angeles, California). *Aerosol Sci. Technol.* 43 (6), 587–603. <https://doi.org/10.1080/02786820902800900>.
- Morgener, M., Aguerre-Chariol, O., Bressot, C., 2018. STEM imaging to characterize nanoparticle emissions and help to design nanosafe paints. *Chem. Eng. Res. Des.* 136, 663–674. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.06.013>.
- Morgener, M., Ramírez-Gómez, A., Poletto, M., Ward-Smith, S., Tweedie, R.J., Heng, J.Y.Y., Maass, S., Bressot, C., 2019. Particle technology as a uniform discipline? Towards a holistic approach to particles, their creation, characterisation, handling and processing! *Chem. Eng. Res. Des.* 146, 162–165. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.11.029>.
- Morgener, M., Shandilya, N., Chen, Y.M., Le Bihan, O., 2015. Use of a modified taber abrasion apparatus for investigating the complete stress state during abrasion and in-process wear particle aerosol generation. *Chem. Eng. Res. Des.* 93 (April), 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.04.029>.
- Newton, A., Serdar, B., Adams, K., Dickinson, L.M., Koehler, K., 2021. Lung deposition versus inhalable sampling to estimate body burden of welding fume exposure: a pilot sampler study in stainless steel welders. *J. Aerosol Sci.* 153, 105721. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2020.105721>.
- Oberdorster, G., 2001. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 74, 1–8.

- Ribalta, C., López-Lilao, A., Estupiñá, S., Fonseca, A.S., Tobías, A., García-Cobos, A., Minguillón, M.C., Monfort, E., Viana, M., 2019. Health risk assessment from exposure to particles during packing in working environments. *Sci. Total Environ.* 671, 474–487. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.347>.
- Ribalta, Carla, Koivisto, A.J., Salmatoniadis, A., López-Lilao, A., Monfort, E., Viana, M., 2019. Modeling of high nanoparticle exposure in an indoor industrial scenario with a one-box model. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16 (10), 1695. <https://doi.org/10.3390/ijerph16101695>.
- Salmatoniadis, A., Ribalta, C., Sanfélix, V., Bezantakos, S., Biskos, G., Vulpoi, A., Simion, S., Monfort, E., Viana, M., 2019. Workplace exposure to nanoparticles during thermal spraying of ceramic coatings. *Ann. Work Expo. Health* 63 (1). <https://doi.org/10.1093/annweh/wxy094>.
- Sanfélix, V., Escrig, A., López-Lilao, A., Celades, I., Monfort, E., 2015. On the source inversion of fugitive surface layer releases. Part I. Model formulation and application to simple sources. *Atmos. Environ.* 109, 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.03.024>.
- Shandilya, N., Le Bihan, O., Morgener, M., 2014. A review on the study of the generation of (nano)particles aerosols during the mechanical sollicitation of materials. *J. Nanomater.* 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/289108>.
- Shandilya, N., Morgener, M., Bihan, O., 2015. First development to model aerosol emission from solid surfaces subjected to mechanical stresses: II. Experiment-theory comparison, simulation and sensibility analysis. *J. Aerosol Sci.* 89, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2015.06.004>.
- Shandilya, N., Morgener, M., Le Bihan, O., 2015. First development to model aerosol emission from solid surfaces subjected to mechanical stresses: I. Development and results. *J. Aerosol Sci.* 89, 43–57. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2015.06.010>.
- Smulders, S., Luyts, K., Brabants, G., Landuyt, K., Van Kirschhock, C., Smolders, E., Golanski, L., Vanoirbeek, J., Hoet, P.H.M., 2014. Toxicity of nanoparticles embedded in paints compared with pristine nanoparticles in mice. *Toxicol. Sci.* 141 (1), 132–140. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfu112>.
- Soroldoni, S., Castro, Í.B., Abreu, F., Duarte, F.A., Choueri, R.B., Möller, O.O., Fillmann, G., Pinho, G.L.L., 2018. Antifouling paint particles: sources, occurrence, composition and dynamics. *Water Res.* 137, 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.064>.
- STG, 2021. *Ship Technology Global*.
- Tsai, S.J., Ada, E., Isaacs, A., J. M., & J. Ellenbecker, 2008. Airborne nanoparticle exposures associated with the manual handling of nanoalumina and nanosilver in fume hoods. *J. Nanopart. Res.* 11 (1), 147–161. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9459-z>.
- Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., Dos Santos, S.G., Hecce, M.D., Fernández-Patier, R., 2009. Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping. *Environ. Sci. Technol.* 43 (19). <https://doi.org/10.1021/es901558t>.
- Viana, M., Fonseca, A.S., Querol, X., López-Lilao, A., Carpio, P., Salmatoniadis, A., Monfort, E., 2017. Workplace exposure and release of ultrafine particles during atmospheric plasma spraying in the ceramic industry. *Sci. Total Environ.* 599–600, 2065–2073. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.132>.
- Viana, M., Hammings, P., Colette, A., Querol, X., Degraeuwe, B., Vlieger, I.D., van Aardenne, J., 2014. Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe. *Atmos. Environ.* 90. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.046>.
- Viana, M., Rizza, V., Tobías, A., Carr, E., Corbett, J., Sofiev, M., Karanasiou, A., Buonanno, G., Fann, N., 2020. Estimated health impacts from maritime transport in the Mediterranean region and benefits from the use of cleaner fuels. *Environ. Int.* 138, 105670.
- Viitanen, A.K., Uuksulainen, S., Koivisto, A.J., Hämeri, K., Kauppinen, T., 2017. Workplace measurements of ultrafine particles—a literature review. *Ann. Work Expo. Health* 61 (7), 749–758. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxx049>.
- Wang, Z., Han, E., Liu, F., Shi, H., Qiu, Z., Hao, Q., 2014. Application research of marine composite nano-coatings in corrosion protection of ship. *Mater. China* 33, 14–19. <https://doi.org/10.7502/j.issn.1674-3962.2014.01.03>.
- Weitkamp, E.A., Lipsky, E.M., Pancras, P.J., Ondov, J.M., Polidori, A., Turpin, B.J., Robinson, A.L., 2005. Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements. *Atmos. Environ.* 39 (36), 6719–6733. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.06.028>.
- Westerlund, J., Hallquist, M., Hallquist, Å.M., 2015. Characterization of fleet emissions from ships through multi-individual determination of size-resolved particle emissions in a coastal area. *Atmos. Environ.* 112, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.04.018>.
- Wu, G., Yang, Y., Lei, Y., Fu, D., Li, Y., Zhan, Y., Zhen, J., Teng, M., 2020. Hydrophilic nano-SiO₂/PVA-based coating with durable antifogging properties. *J. Coat. Technol. Res.* 17 (5), 1145–1155. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00338-z>.
- Yigit, M., Celikkol, B., Yilmaz, S., Bulut, M., Ozalp, B., Dwyer, R.L., Maita, M., Kizilkaya, B., Yigit, Ü., Ergün, S., Gürses, K., Buyukates, Y., 2018. Bioaccumulation of trace metals in Mediterranean mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from a fish farm with copper-alloy mesh pens and potential risk assessment. *Hum. Ecol. Risk Assess. Int. J.* 24 (2), 465–481. <https://doi.org/10.1080/10807039.2017.1387476>.
- Zhang, X., Wang, M., Guo, S., Zhang, Z., Li, H., 2017. Effects of weathering and rainfall conditions on the release of SiO₂, Ag, and TiO₂ engineered nanoparticles from paints. *J. Nanopart. Res.* 19 (10), 5–10. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-4022-4>.
- Zhao, P., Zhang, Y., 2019. The overview of methods of nanoparticle exposure assessment. *Methods Mol. Biology* 1894, 353–367. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8916-4_22.
- Zheng, Y., Zhou, J., Fu, S.Z., Fan, J., Wu, J.B., 2016. In vitro and in vivo studies on the inhibitory effects of myocardial cell culture medium on growth of a human lung adenocarcinoma cell line, A549. *Curr. Oncol.* 23 (1), e35–e40. <https://doi.org/10.3747/co.23.2844>.
- Zheng, Yunhao, Yao, M., 2017. Liquid impinger BioSampler's performance for size-resolved viable bioaerosol particles. *J. Aerosol Sci.* 106, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.01.003>.

SUPPORTING INFORMATION

Table S1. Commercial coating products used during the experiments.

Product	Reference	Information
D3001 545 Epoxy primer	OD3001	Primer converter
Snow White #715338	G8044	Imprimation white coat
AWLCAT #2 Spray converter	OG3010	Spray converter
T0001 Fast evap. reducer for spray urethanes	OT0001	Fast Evaporating Reducer for Spray Applied Urethane Topcoats



Figure S1. Example of a tent built around a vessel in the Mallorca shipyard, and the inside of the tent.

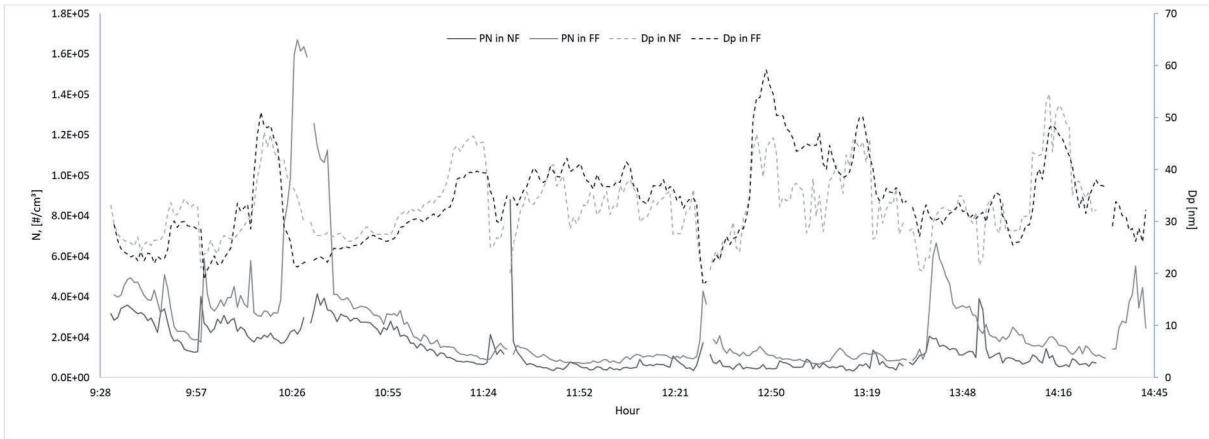


Figure S2: Particle number concentrations ($/\text{cm}^3$) and mean particle diameter (nm) in the near-field (NF) and far-field (FF) monitoring locations in the workshop, monitored with DiSCmini on 19/11/2019.

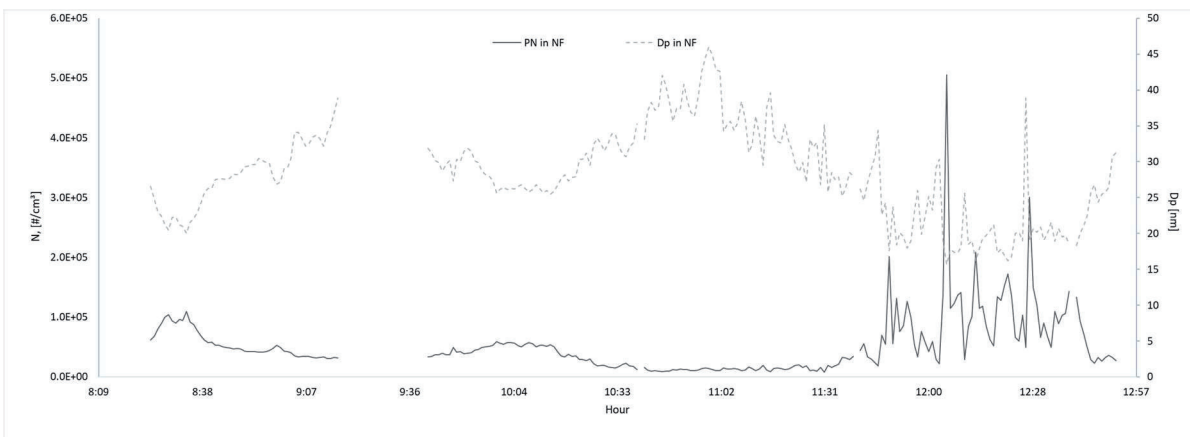


Figure S3: Particle number concentrations ($/\text{cm}^3$) and mean particle diameter (nm) in the near-field (NF) monitoring location in the workshop, monitored with DiSCmini on 21/11/2019

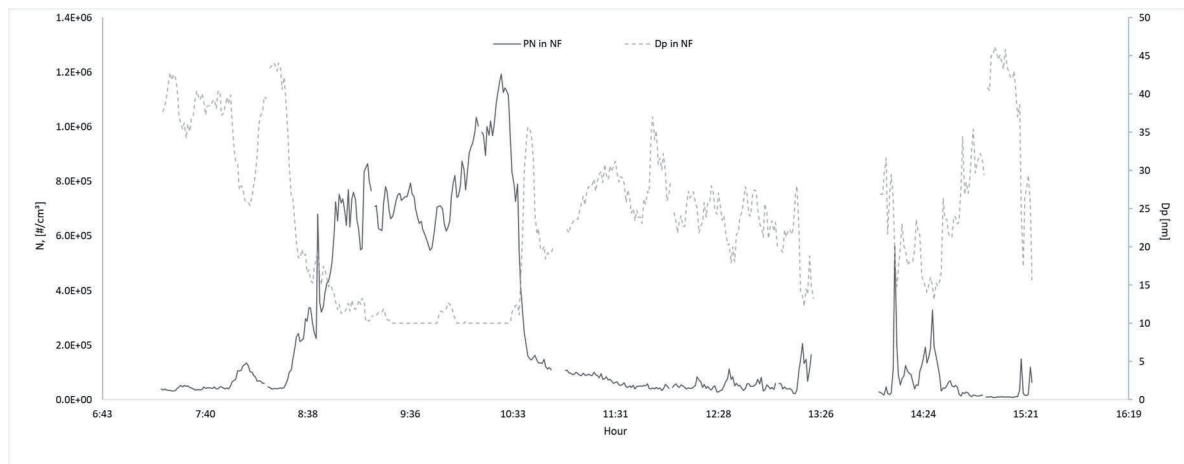


Figure S4: Particle number concentrations ($/\text{cm}^3$) and mean particle diameter (nm) in the near-field (NF) monitoring location in the shipyard, monitored with DiSCmini on 14/01/2020.

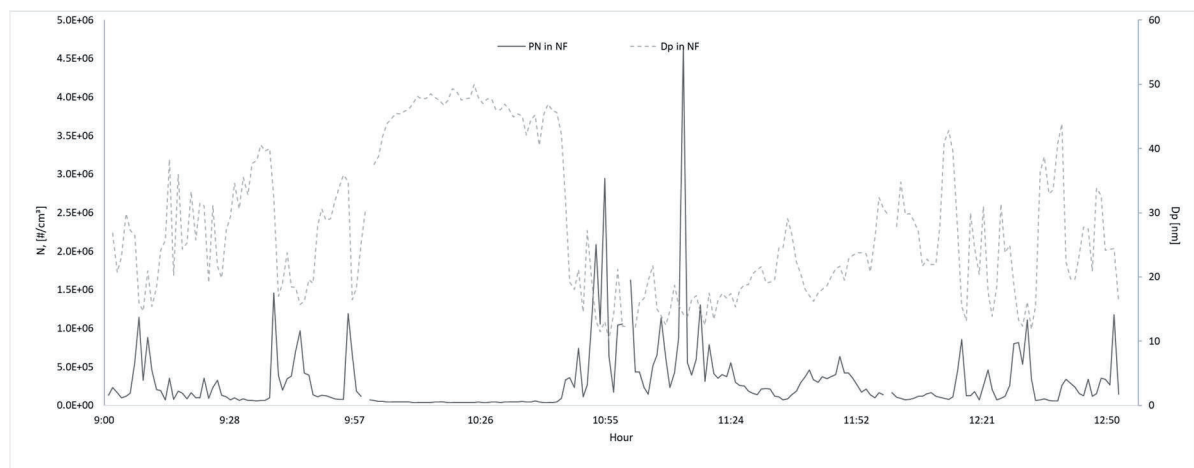


Figure S5: Particle number concentrations ($/\text{cm}^3$) and mean particle diameter (nm) in the near-field (NF) monitoring location in the workshop, monitored with DiSCmini on 16/01/2020.

4.2. Artículo II

“E-waste dismantling as a source of personal exposure and environmental release of fine and ultrafine particles”

Autores/as:

M. López^a, C. Reche^a, E. Pérez-Albaladejo^a, C. Porte^a, A. Balasch^a, E. Monfort^b,
E. Eljarrat^a, M. Viana^a

^a *Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), C/ Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain,*

^b *Institute of Ceramic Technology (ITC)- AICE - Universitat Jaume I, Campus Universitario Riu Sec, Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain*

Revista: *Science of the Total Environment* 804

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154871>

Fecha de aceptación: 29 de marzo del 2022

Factor de impacto de la revista: 10.754

Tasa de aceptación: 24%

Clasificación de la revista: Q1, D1



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

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

E-waste dismantling as a source of personal exposure and environmental release of fine and ultrafine particles



M. López^{a,b,*}, C. Reche^a, E. Pérez-Albaladejo^a, C. Porte^a, A. Balasch^{a,b}, E. Monfort^c, E. Eljarrat^a, M. Viana^a

^a Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), C/ Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain

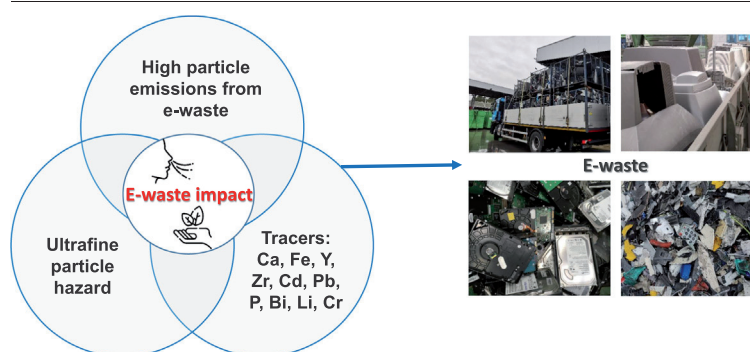
^b Barcelona University, Chemistry Faculty, C/ de Martí i Franquès, 1-11, 08028 Barcelona, Spain

^c Institute of Ceramic Technology (ITC)-AICE - Universitat Jaume I, Campus Universitari Riu Sec, Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain

HIGHLIGHTS

- Electronic waste is one of the fastest growing waste streams in the world.
- Electronic-waste dismantling releases fine and ultrafine particles to outdoor and indoor air.
- Mechanical cutting of TV screen frames generated ultrafine particle emissions.
- Key tracers: Ca (plastic fillers), Fe (wiring), Y, Zr, Cd, Pb, P, Bi (cathode TV), Li, Cr (shredding).
- Aerosols generated did not evidence cytotoxic effects but generated reactive oxygen species.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Editor: Philip K. Hopke

Keywords:

Ultrafine particles
E-waste
Electronic waste
WEEE
Human health
Nanoparticles
Risk assessment
Toxicity
Heavy metals
Flame retardants
Plasticisers

ABSTRACT

Electronic waste (WEEE; from TV screens to electric toothbrushes) is one of the fastest growing waste streams in the world. Prior to recycling, e-waste components (metals, wood, glass, etc.) are processed by shredding, grinding and chainsaw cutting. These activities generate fine and ultrafine particle emissions, containing metals as well as organics (e.g., flame retardants), which have high potential for human health impacts as well as for environmental release. In this work, release of fine and ultrafine particles, and their exposure impacts, was assessed in an e-waste recycling facility under real-world operating conditions. Parameters monitored were black carbon, particle mass concentrations, ultrafine particles, and aerosol morphology and chemical composition. Potential health impacts were assessed in terms of cytotoxicity (cell viability) and oxidative stress (ROS) on $<2\ \mu\text{m}$ particles collected in liquid suspension. Environmental release of WEEE aerosols was evidenced by the higher particle concentrations monitored outside the facility when compared to the urban background (43 vs. $11\ \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$, respectively, or 2.4 vs. $0.2\ \mu\text{gCa}/\text{m}^3$). Inside the facility, concentrations were higher in the top than on the ground floor ($\text{PM}_{2.5} = 147$ vs. $78\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, $N = 15.4 * 10^4$ vs. $8.7 * 10^4/\text{cm}^3$, $\text{BC} = 12.4$ vs. $7.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$). Ventilation was a key driver of human exposure, in combination with particle emissions. Key chemical tracers were Ca (from plastic fillers) and Fe (from wiring and other metal components). Y, Zr, Cd, Pb, P and Bi were markers of cathode TV recycling, and Li and Cr of grinding activities. While aerosols did not evidence cytotoxic effects, ROS generation was detected in 4 out of the 12 samples collected, associated to the ultrafine fraction. We conclude on the need for studies on aerosol emissions from WEEE facilities, especially in Europe, due to their demonstrable environmental and human health impacts and the rapidly growing generation of this type of waste.

* Corresponding author at: Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), C/ Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain.
E-mail address: maria.lopez@idaea.csic.es (M. López).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154871>

Received 2 December 2021; Received in revised form 1 March 2022; Accepted 23 March 2022

Available online 29 March 2022

1. Introduction

The regulation of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) industry plays a key role in the environmental and circular economy agenda of the EU (Bruno et al., 2021). This EU regulation mandates that Member States must undertake reuse and recycling policies to increase the amount of waste reintroduced in the supply chain. As a result, WEEE generation and recycling is an exponentially growing research theme across the EU as well as globally (Anandh et al., 2021; Baldé et al., 2017).

In addition to the evident benefits in terms of environmental sustainability and waste reduction, WEEE recycling poses risks as a source of indoor and ambient air pollutants due to its impact on human exposure (Gangwar et al., 2019). The main activities taking place in WEEE recycling facilities (i.e., manual dismantling and mechanical grinding and shredding) may result in emissions of respirable fine particle and volatile species (e.g., VOCs, flame retardants; Baldé et al., 2017; Tansel, 2017) to which workers can be exposed. Inhalation is the main exposure route, although dermal exposures have also been reported (Stubbings et al., 2019; Wang et al., 2020). The literature is conclusive on the health impacts of exposure to ultrafine, fine and coarse particles (Héroux et al., 2015; Lelieveld et al., 2015; Oberdorster, 2000; Sisani et al., 2022), and specifically for flame retardants (Stubbings et al., 2019), evidencing that exposure to emissions from WEEE should be minimised. Finally, in addition to direct emission of air pollutants to indoor air at WEEE recycling facilities, this activity is also a source of ambient air pollutants given that recycling plants are typically open spaces with few (if any) physical barriers limiting air exchange with outdoor air. Adverse health effects for populations living in the vicinity of WEEE recycling plants have already been reported (Gangwar et al., 2019).

More than 50% of e-waste (electronic waste) in high-income countries (HICs) is shipped to low- and middle-income countries (LMICs), especially to Asia and Africa (Perkins et al., 2014), for recycling and disposal (Kumar et al., 2017). As a result, studies addressing particle emissions from WEEE recycling activities are available from different Asian locations (among others, Ahmed et al., 2015; Kim et al., 2019; Qiao et al., 2019; Wang et al., 2020). Conversely, studies in European facilities are still relatively scarce (Buiarelli et al., 2019; Simonetti, 2021; Julander et al., 2014; Papaioikonomou et al., 2018). This is because, although HIC have potential and infrastructure to recycle e-waste, a significant amount of WEEE is legally or illegally transported to LMICs having lax or no regulation (Ghimire and Ariya, 2020), to handle e-waste with little or no safety precautions and knowledge. This places both the environment and public health at serious risk. In addition to the scarcity of data from EU WEEE plants, the studies available focus mainly on emissions and exposure to flame retardants present in e-waste, with limited assessment of the metal components in WEEE, their sources and potential impacts on particle toxicity. Namias (2013) suggested that e-waste contains up to 60 metals including copper, gold, silver, palladium and platinum, in addition to Fe, Cd, Pb, among others.

This work aimed to fill this research gap by monitoring and characterising indoor and ambient particle emissions from a WEEE recycling facility in the vicinity of Barcelona (Spain), considered representative of EU standards and regulations for this industry. Results on the metal tracers of this activity are presented here, while those on organic species (e.g., brominated flame retardants, plasticisers) are reported elsewhere (Balasch et al., 2022). The final goal was to explore the implications in terms of human exposure, environmental release and particle toxicity from this rapidly growing industrial sector.

2. Materials and methods

2.1. Particle emission and exposure scenarios

As stated above, the purpose of this work was to generate data on dust emissions and potential impacts on human exposure. It was not designed as an occupational health assessment, and as a result it does not follow

occupational health protocols (e.g., regarding personal sampling or sampling at breathing height). In this framework, ultrafine, fine and coarse particle emissions were monitored and sampled in a WEEE recycling plant in the vicinity of Barcelona, Spain. The plant, fully compliant with the current EU standards and regulations for this industry, receives and recycles a broad range of waste electrical and electronic equipment such as large and small household appliances (from slot machines to TVs and electrical toothbrushes), computer and telecommunications equipment, lightning equipment, toys or sport and leisure equipment, among others. WEEE processing in the plant covered activities from manual classification to mechanical shredding, crushing and circular saw cutting, in order to dismantle the different components (metals, wood, glass, etc.) prior to recycling. All processing stages were mechanical operations; neither chemical nor thermal treatments were used in the dismantling process.

Particle sampling was carried out during two weeks in October and November 2020. Two different emission scenarios were monitored:

- *October (week 1)*: the emission scenario monitored was the top floor of the plant, where cathode-ray tube TVs and computer screens were dismantled. In this floor air exchange and renewal was estimated to be limited, even though it was not monitored, due to the absence of mechanical or natural (windows/doors connecting with outdoor air) ventilation. The main air exchange occurred through an opening (roughly 1.5 × 2.5 m) in one of the walls through which the screens were introduced from the ground floor. The samples were collected each day during the afternoon shift, from 14:00 h to 22:00 h.
- *November (week 2)*: ground floor, where manual selection and grinding of general WEEE (plastic, electrical cables, gaming machines, etc.) took place. Although it was also not equipped with a mechanical system, the natural ventilation on this floor was significantly higher in comparison to the top floor, as it was directly connected to the entrance where trucks unloaded the e-waste, by open gates (10 × 15 m, approximately). In addition, the surface area of the ground floor was approximately double that of the top floor. The use of diesel forklifts in this plant was one source to be considered in terms of ultrafine particle emissions, as the forklifts were operating continuously across the ground floor. The samples were collected each day during the afternoon shift, from 14:00 h to 20:00 h.

The monitoring instrumentation was deployed in the worker area (WA) in each of the indoor scenarios, aiming to capture worker exposure while avoiding any interference with the industrial activity. Finally, in addition to these indoor locations, a set of homologous instrumentation was deployed in parallel in an outdoor space representing background concentrations (BG), which was also influenced by vehicular traffic (diesel trucks and forklifts offloading the waste). At all locations, the particle monitors and samplers were placed side by side on a table at approximately 1.5 m above the ground. All instruments were connected to electrical power and they each sampled air through individual conductive tubing (<20 cm in length). In the WAs, the tables were located at approximately 2 m from the workers. In the outdoor space, the table was located close to the entry gate to the plant. While it was acknowledged that the spatial variability of dust concentrations was expected to be high, especially on the ground floor, monitoring in different locations across the plant was unfortunately not feasible due to the logistics and activities of the plant itself.

2.2. Particle monitoring

Particle number (N) and mass concentrations, size distribution, and mean diameter (Dp) were monitored with online instruments over 24 h periods:

- Miniature diffusion size classifier DiscMini (TESTO AG), reporting particle number concentrations and mean particle diameter between 10 and 700 nm, with a 1 min time resolution.
- Light-scattering laser photometer DustTrak TM DRX (TSI Model 8533), for total and size-segregated particle mass concentrations in the range

250–3200 nm with 1 min time resolution.

- Optical particle size (OPS, TSI Model 3330) for total and size-segregated particle mass concentrations in the range 0.3–10 µm across 16 channels with 1 min time resolution.
- MicroAeth® AE51 Black Carbon aerosol monitor, monitoring black carbon (BC) concentrations with a 1 min time resolution.

2.3. Sample collection

Aerosol samples were collected on different substrates for the following offline determinations:

- Particle chemical composition: during the work shifts in each floor, PM10 (particle size matter of 10 µm) and PM2.5 (particle size matter of 2.5 µm) samples were collected on quartz microfiber filters (37 mm PTFE filters) using Personal Environmental Impactors (PEM, SKC®). In addition, three particle size fractions (>2.5 µm, 2.5–0.25 µm, <0.25 µm) were collected, the coarser stages on polycarbonate 25 mm filters and the last stage on Teflon 37 mm PTFE filters, using Personal Cascade Impactors (PCIS, SKC®) connected to portable SKC Leland pumps (9 L/min). The inorganic particle chemical composition was determined by ICP-MS and ICP-AES after an acid digestion procedure of the samples (Querol et al., 2001). Halogenated flame retardants (HFRs) and organophosphate esters (OPEs) were also analysed, reported in Balasch et al., 2022
- Particle toxicity: twelve 30-minute samples were collected using an SKC BioSampler® connected to a sonic-flow BioLite + pump (12.5 L/min) (López et al., 2021). Particles <2 µm were collected in liquid suspension in Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM; Sigma, Steinheim, Germany). The suspensions were stored at 2 °C after sample collection. Sampling time must be short (30 min) to minimise evaporation and avoid potential fungal growth in the medium. This, however, limits the comparability between the toxicity results and the mean chemical composition (sampled over 6 or 8 h shifts), as will be discussed below.
- Particle morphology: particles were collected on Transmission Electron Microscopy (TEM) grids (Quantifoil® Au grids with 1 µm diameter holes - 4 µm separation of 200 mesh) placed in sampling cassettes (SKC INC., USA, inlet diameter 1/8 in. filter diameter 25 mm) following the sampling setup described by Tsai et al., 2008 and Ribalta et al., 2019. The cassettes were connected to an SKC Leland pump (3 L/min). Samples were collected during the afternoon shift (14:00 h to 22:00 h in the top floor and 14:00 to 20:00 h on the ground floor).

The gravimetric analysis was performed according to the European directive EN1234-1. It included pre-sampling and post-sampling weighing of each filter (including blanks). The pre-weighing and post-weighing were carried out following the same procedure: conditioning temperature 20 °C and relative humidity 50%. Each sample was weighed three times (24-hour interval in between) and the average value was recorded. The filters were weighed using a microbalance (Mettler-Toledo, model: XP105 with electrostatic charge detection, Switzerland).

2.4. Cell viability and generation of reactive oxygen species

The oxidative potential (OP) of fine particles describes their ability to generate oxidative and inflammatory effects in bronchial cells (Daellenbach et al., 2020; Imai et al., 2008; Kelly, 2003; Pietrogrande et al., 2021; Sisani et al., 2022). The oxidative stress generated by exposure to aerosols can be estimated using acellular and cellular methods (Sisani et al., 2022). typical acellular methods are based on dithiothreitol (DTT) consumption or antioxidant depletion assays (using ascorbic acid, AA, or glutathione, GSH), while cellular tests are considered more representative of the actual processes and interactions taking place during cell exposure to aerosols. In cellular tests, exposure may be simulated through submerged cell cultures or by air-liquid interaction (ALI) (Bessa et al., 2020a; Bessa et al., 2020b). In this work, the human alveolar cell line A549 was used to assess the toxicity of the samples. It was maintained at 37 °C, 5% CO₂,

in a humidified incubator, and, before performing the assays, cells were allowed to reach 80% confluence in 75 cm² culture flasks (Corning, NY, USA) containing culture medium DMEM (Sigma, Steinheim, Germany) supplemented with 10% fetal bovine serum (Sigma, Steinheim, Germany), 50 U/mL of penicillin and 50 µg/mL streptomycin (Gibco, Paisley, Scotland, UK). Two different assays were performed on the aerosol samples collected:

- Cell viability assay: 5 × 10⁴ cells were plated in 96-well plates and incubated 24 h before exposure to 100 µL of sampling medium or fresh medium (control cells) for 24 h. Alamar Blue (AB, Thermo Scientific™) and 5-carboxyfluorescein diacetate acetoxyethyl ester (CFDA-AM; Molecular Probes, Invitrogen, Spain) where the dyes used to estimate metabolic activity and membrane impairment, respectively. The fluorescence of dyes was read at the excitation/emission pairs of 530/590 (AB) and 485/530 nm (CFDA-AM), in a Tecan Infinite M Plex plate reader (Männedorf, Switzerland). The percentage of viable cells was calculated by dividing the relative fluorescent units (RFUs) of exposed cells by RFUs of control cells, multiplied by 100.
- ROS generation was estimated by the oxidation 2',7'-dichlorofluorescein (H2DCF-DA) (Sigma, Steinheim, Germany), which is deacetylated by membrane esterases and then oxidized by intracellular ROS, becoming fluorescent (LeBel et al., 1992). Briefly, 5 × 10⁴ cells were seeded in 96-well plates and allowed to attach for 24 h. The culture medium was replaced by 20 µM H2DCF-DA diluted in DPBS (1:10) supplemented with 10 mM glucose (DPBS-Glu) and the plate incubated for 30 min at 37 °C, 5% CO₂. Cells were washed with PBS and exposed to sampling medium, fresh medium (control) or 5 µM 3-morpholinodimethylamine (SIN-1; positive control). The emitted fluorescence of DCF was measured at ex/em pairs of 485/528 nm, after 15, 30, 60 and 120 min of exposure to sampling medium. Generation of ROS was expressed as fold induction (RFUs of exposed cells divided by RFUs in control cells).

3. Results and discussion

3.1. Exposure metrics and concentrations

The results on particle concentrations from the online instruments are summarised in Table 1 and shown in Fig. 1 as density plots. As discussed in the Materials and methods section, measurements were carried out under real-world operating conditions, representative of the facility's usual activities. The concentrations of all of the parameters were higher in the top floor (Table 1), probably resulting from the lower ventilation in this area of the plant. As described above, there were no open windows connecting the top floor with outdoor air. Furthermore, the meteorological conditions during the second campaign favoured particle scavenging outdoors and therefore reduced potential infiltration of ambient aerosols (Chen et al., 2020), as it rained during 2 out of 4 days of the second week. Mean daily fine particle concentrations (PM2.5) were relatively higher in the top floor (147 µg/m³) than on the ground floor worker area (78 µg/m³), while the background concentrations were relatively similar (37–43 µg/m³). The indoor/outdoor (I/O) ratio for PM2.5 was higher for the top (3.4) than for the ground floor (2.1), which would indicate the influence of higher PM2.5 emissions and/or lower ventilation in the top floor. It is not possible with the available data to discern which factor was dominant in the top floor, whether the higher emission or the lower ventilation. Conversely, for the rest of the parameters monitored (PM10, N, BC), I/O ratios were very similar for both floors (2.6–2.7, 3.9–4.0 and 4.4–4.9, respectively). On the ground floor, where natural ventilation was significant given that the gates were fully open at all times, the high I/O ratios (ranging between 2.1 for PM2.5 to 4.4 for BC) confirm the impact of the WEEE recycling activities on air pollutant concentrations and, subsequently, on personal exposure. Thus, natural ventilation alone does not seem sufficient to maintain low levels of exposure to pollutants in the facility.

The density plots in Fig. 1 were used to understand the concentrations as well as the potential variety of emission sources impacting particle

Table 1

Maximum, minimum, mean and standard deviation (SD) of the different parameters (black carbon (BC), number concentration (N), diameter (dP), mass concentration (PM2.5 and PM10)) sampled in both campaign (October and November) in both scenarios (worker areas: top and ground floor) and back ground (BG).

		BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				N ($/\text{cm}^3$)				Dp (nm)				PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
		Max	Min	Mean	SD	Max	Min	Mean	SD	Max	Min	Mean	SD	Max	Min	Mean	SD	Max	Min	Mean	SD
October 2020	Top floor	35,105	2911	12,357	4060	586,084	34,958	153,652	73,442	51	25	37	6	1769	49	147	116	4804	90	357	317
	BG	29,165	13	2518	2664	622,254	2455	39,197	62,554	89	10	43	22	290	17	43	28	1770	703	131	139
November 2020	Ground floor	24,268	1903	7156	4105	316,202	20,496	86,547	46,124	48	20	32	5	901	33	78	83	2280	63	172	210
	BG	6981	37	1623	1320	216,426	3620	21,757	27,926	76	15	46	14	182	22	37	22	872	18	65	100

concentrations. BC concentrations, for example, were higher on average on the top than on the ground floor (12.4 vs. 7.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), but the density profiles were highly similar on both floors with unimodal distribution, which

may suggest the impact of a single, relatively uniform emission source. The most plausible interpretation is that the main source of BC was diesel engines, both from the forklifts operating on the ground floor and from

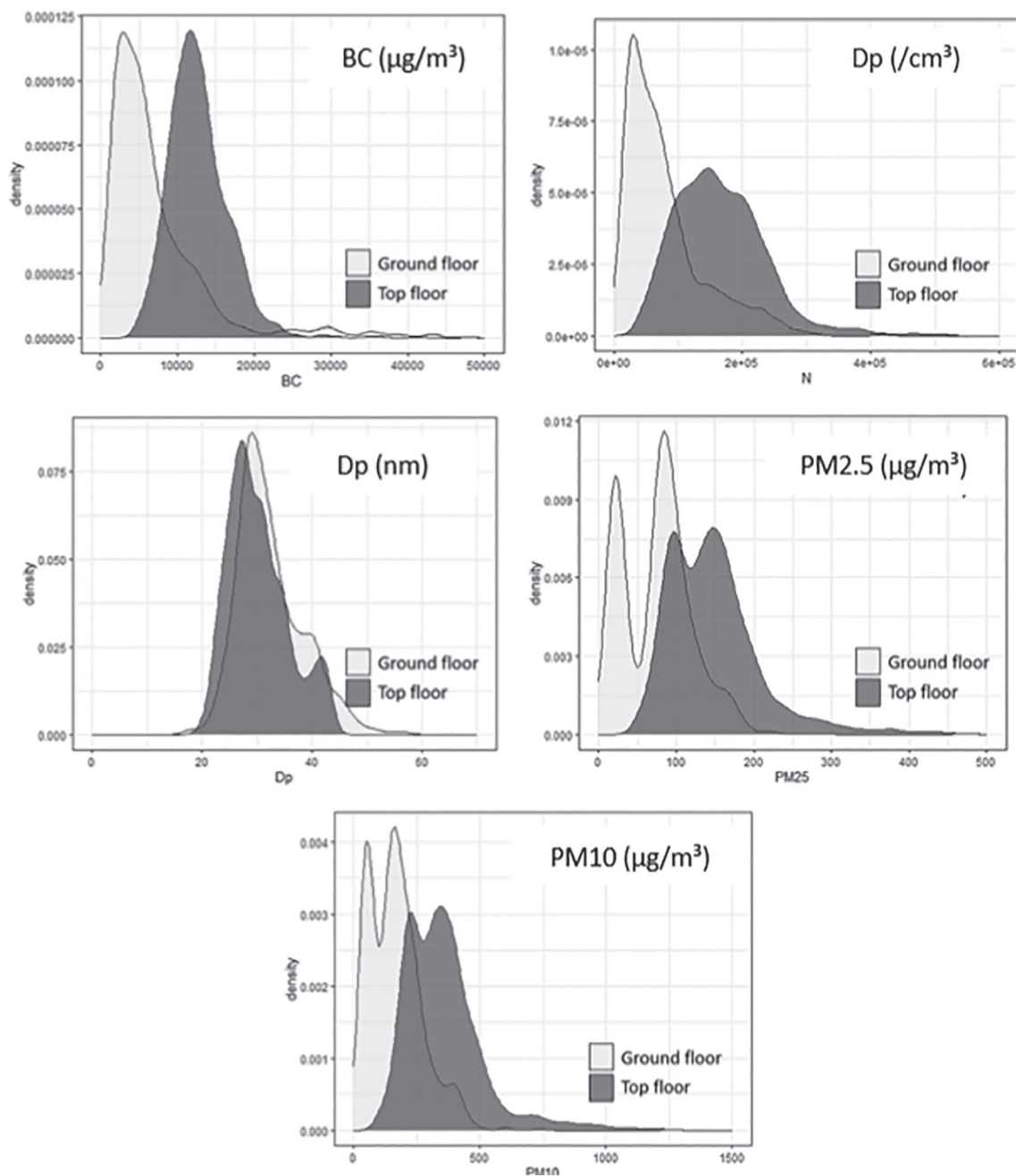


Fig. 1. Density plots of the different worker areas (Top floor and ground floor) of both campaigns (October and November), BC: Black Carbon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); N: Number concentration ($/\text{cm}^3$); Dp: Diameter (nm); PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

the trucks delivering the WEEE, which due to the effect of natural thermal convection and air exchange between both floors, caused them to concentrate on the top floor. Aside from this, a certain influence of monitoring artefacts caused by iron interference (Derimian et al., 2008) could not be discarded.

Particle number (N) concentrations, on the other hand, showed different density profiles on both floors and the highest differences in concentrations between floors. The top floor data showed higher concentrations on average than the ground floor ($15.4 \times 10^4/\text{m}^3$ vs. $8.7 \times 10^4/\text{cm}^3$), as was observed with BC, but with a wider distribution, which suggests a greater variety of sources. These were probably due to the emissions generated during mechanical cutting of the TV screen frames (metallic). On the ground floor, concentrations were lower and less variable (narrower density plot), suggesting a single source with relatively constant emissions (probably, trucks and diesel forklifts, as in the case of BC). In terms of particle diameter, mean D_p was very similar on both floors (32–37 nm; characteristic of diesel soot particles; Tritscher et al., 2011), also with a mostly unimodal distribution, with only a small secondary peak in the top floor probably linked to the incidental formation of new particles (Salmatoniadis et al., 2018; Viana et al., 2017), due to the emissions of volatile compounds from the mechanical cutting saw.

Finally, PM₁₀ and PM_{2.5} showed bimodal density distributions, suggesting the influence from at least two different sources with different concentrations, or a single source with two different emission profiles. The variety of activities taking place in the recycling plant supports this interpretation.

In order to understand the magnitude of the concentrations of the different metrics monitored in the exposure scenarios, the results were compared in terms of PM_{2.5} and N with representative urban background (UBG) concentrations (monitored in Barcelona city, Palau Reial EU-reference station) (Fig. 2). The concentrations inside the plant (in the worker areas, WA) were always higher than in the outdoor air at the WEEE recycling facility (background, BG). As expected, the concentrations in BG were, in turn, higher than in UBG due to the influence of fugitive emissions from the process and emissions from the forklifts and the trucks offloading the WEEE. This confirmed that the different activities in this e-waste recycling plant, considered representative of EU standards, generated distinct particle emissions with potential to impact ambient air quality at local scale as well as human health. In terms of indoor air, particle concentrations monitored (maximum 8-hour PM₄ recorded = $1485.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$) did not exceed current limit values ($3 \text{ mg}/\text{m}^3$ as time-weighted average).

In addition, a literature review was carried out to identify studies reporting air quality assessments at WEEE recycling facilities, as a basis for establishing a comparative scenario to analyse the results obtained in this study. Detailed information can be found in Table 2. The review accounts for studies published between 2006 and 2020 in peer-reviewed journals, based on research databases Scopus and ScienceDirect. The search terms included “air quality”, “e-waste”, “PM” and “heavy metals”. Activities assessed mainly comprised dismantling, mechanical workshops

(shredding, milling), and burning (possibly, uncontrolled) to recover valuable materials. Most of the studies have been performed in China, followed by Ghana and India, with studies in European facilities being rather scarce (Buiarelli et al., 2019; Julander et al., 2014; Papaioikonomou et al., 2018), as discussed above.

PM mass concentrations in different size ranges are the most frequently reported parameter, with TSP (total suspended particles) ranging between 124 and $5066 \mu\text{g}/\text{m}^3$, PM₁₀ between 173 and $1674 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and PM_{2.5} between 11 and $2774 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Table 2) worldwide. Concentrations reported in European facilities were, unexpectedly, at the middle/upper end of the range. This could be due to the fact that recycling activities in Asian and African countries are frequently performed in open spaces and with scarce monitoring, under non-existent or very poor regulatory frameworks and protocols. Conversely, European facilities are enclosed (indoors) and monitored under EU regulations. A similar pattern is observed for flame retardant levels, which are higher in Europe and other HICs compared to LMICs (Ding et al., 2018; Nguyen et al., 2019; Tao Wang et al., 2018). In any case, concentrations are largely variable and dependent on the type of activity, proximity to the source and ventilation conditions, with mechanical activities mainly affecting coarse particles while fine particles are more influenced by combustion processes (Table 2). In our study, hourly PM_{2.5} concentrations recorded in the working area and during working hours were in the range 17–404 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, showing high variability, and with a mean value ($147 \mu\text{g}/\text{m}^3$) in the range of those more commonly reported in literature. To the authors' knowledge, little is known about the behavior of quasi-ultrafine and ultrafine particles in these environments, with only one study in Italy reporting on PM_{0.1} mass concentrations, which ranged between 6.6 and $25.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Buiarelli et al., 2019). Another study reported particle number (N) concentrations in US, recording mean concentrations of $25 \times 10^4/\text{cm}^3$, associated with shredding activities (Ceballos et al., 2020). N concentrations in our study were slightly lower, with mean hourly concentrations during work shifts in the range 2.2×10^4 – $15.4 \times 10^4/\text{cm}^3$ (Table 1) while reaching 5-min maximum concentrations recurrently $>20 \times 10^4/\text{cm}^3$. As a result, it may be concluded that the concentrations recorded at the WEEE recycling facility under study are comparable, even if slightly lower, than those reported for other European studies in terms of particle mass (PM_{2.5}, PM₁₀) and number concentrations.

3.2. Chemical fingerprint of WEEE emissions

The PM < 0.25, PM_{0.25}–2.5 and PM > 2.5 samples collected on the top and ground floors were analysed in terms of major and trace inorganic species. For the sake of simplicity and comparability with concentrations at a nearby urban environment, values reported in the main text will correspond to the PM_{2.5} fraction. Organic and elemental carbon (OC and EC) were also determined on a limited number of samples (two 24 h-PM₁₀ samples on the top floor and two on the ground floor) due to the low availability of samples collected on quartz microfiber filters. In both floors, the key

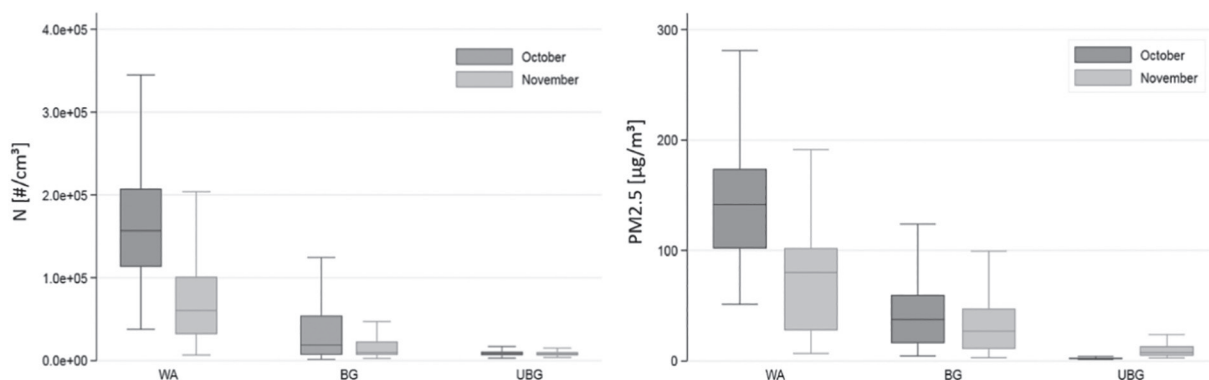


Fig. 2. Number concentrations and PM_{2.5} box plots comparing the different measurement areas in both campaigns (October and November).

Table 2
Literature review of other studies on WEEE recycling plants.

Study	Country	Activities	Pollutant	Concentration	Comments regarding heavy metals
(Kim et al., 2015)	US	(1) A chain-shredder, (2) a hammermill, and (3) a cathode tube disassembly line used solely to disassemble and recover components from monitors and televisions	PM2.5–10 PM0.1–2.5	174–612 µg/m ³ 49–596 µg/m ³	Compared to coarse PM measurements from a regional near-roadway, Pb and Ni were enriched 170 and 20 times, respectively
(Gangwar et al., 2019)	India	E-waste burning	PM10	243.310 ± 22.729 µg/m ³	Emission from open air burning resulted in high exposure of Pb, Cr, Ni, Cu and Zn to the residents of the area
(Zheng et al., 2016)	China	Open burning and other e-waste recycling operations (not specified)	PM2.5	11–160 µg/m ³	Higher values of Pb and Cd compared to the reference site
(Bungadaeng et al., 2019)	Thailand	Open burning processes. Compiling and sweeping	PM2.5–10 PM2.5	441 ± 496 µg/m ³ 2774 ± 4713 µg/m ³	
(Fang et al., 2013)	China	Mechanical workshops	PM10 PM2.5	326.3–394.5 µg/m ³ 252.6–290.8 µg/m ³	Pb and Cu were the most enriched metal in the PM _{2.5} and PM10 samples, respectively
Ceballos et al., 2020	US	Shredding	N > 10 nm PM2.5	250 #/cm ³ 171 µg/m ³	
Bi et al., 2010	China	Printed Circuit Boards (PCB) recycling workshop	TSP	1129–1688 µg/m ³	Cd, Pb, Zn, Cu, Sb and Ni mainly caused by the burning of PCBs. High OC (381.9–562.6) and EC (26.3–42.4 µg/m ³) concentrations
(Deng et al., 2006)	China	Open burning and other e-waste recycling operations (not specified)	TSP PM2.5	124 ± 44.1 µg/m ³ 62.12 ± 20.5 µg/m ³	Cr and Zn were the most enriched metals in TSP and PM2.5, followed by Cu, Pb, Mn and As. All metals exhibited a predominant occurrence in the fine particulate fraction
(Xue et al., 2012)	China	PCB recycling workshop	TSP PM10	282.6 µg/m ³ 202.0 µg/m ³	TSP and PM10 enriched by Cr, Cu, Cd, Pb
(Kwarteng et al., 2020)	Ghana	Open burning and other e-waste recycling operations (not specified)	PM10 PM2.5	214 µg/m ³ 88 µg/m ³	
Papaoikonomou et al., 2018	Greece	Dismantling and temporary storage	PM10	382.4 ± 104.8 µg/m ³	As and Pb concentrations in the indoor samples were 140 and 40 times, respectively, higher than those measured in the ambient air of nearby city. CRT (cathode ray tubes) processing release Sr, Pb, Cd and As
Buiarelli et al., 2019	Italy	Dismantling activities	PM0.1 PM0.1–2.5 PM2.5 PM10 TSP	17.6 (6.6–25.9) µg/m ³ 477.7 (147.1–704.6) µg/m ³ 495.2 (153.7–730.5) µg/m ³ 1674.4 (599.6–3077.9) µg/m ³ 5066.8 (2309.7–9682.0) µg/m ³	
Ding et al., 2018	China	Not specified (rural e-waste recycling area covering an area of about 330 km ²)	PM2.5	182 ± 62.0 µg/m ³	
Nti et al., 2020	Ghana	Collecting, dismantling and open air burning of electrical cables to recover copper	PM2.5 PM10	61.18–70.69 µg/m ³ 173.49–214.43 µg/m ³	V, Sb, In, Pb and Hg showed significant correlations between air and blood/urine. Significantly higher levels of Cr, Co, Pb, In and Hg was found in recycling workers. Rare metals such as In and Sb must be monitored in these settings.
Julander et al., 2014	Sweden	Indoor work (i.e., tasks involving handling of goods, for example, sorting of incoming and outgoing goods, truck driving, cleaning, supervision of work), outdoor work (e.g., mainly inspection tasks and transportation of goods), and office work (i.e., computer work with no time in the production buildings)			
Wang et al., 2009	China	Dismantling and recovery processes			Cd, Cu and Pb were likely found to be originated from e-waste related activities
Kuntawee et al., 2020	Thailand	Not specified			House dust and airborne levels of Cr, Hg, Ni, and Pb were higher in the homes and environment of subjects involved in e-waste activities
(Wittsiepe et al., 2017)	Ghana	Not specified			Significantly high median concentrations of Pb, Cd, Cr and Ni
(Ngoc Ha et al., 2009)	India	Dismantling, extraction of valuable metals			Concentrations of Cr, Mn, Co, Cu, In, Sn, Sb, Tl, Pb and Bi in air from the e-waste recycling facility were relatively higher than in city
(Ceballos et al., 2017)	US	Electronic dismantling, automated CRT cutting, electronics shredding, batteries sorting			Overexposure to Pb and Cd

tracers of e-waste (Julander et al., 2014; Kuntawee et al., 2020; Papaoikonomou et al., 2018) and industrial activities (e.g., diesel combustion, dust re-suspension, (Gulia et al., 2019)) were detected. Tables 3 and 4 show the mean concentrations of trace and major elements, respectively. The presence of key tracers was corroborated with TEM images (Fig. 3).

As observed for the online parameters described above, element concentrations in the top floor were higher than in the ground floor (Tables 3 and 4 and Figs. 4 and 5). This was linked to the poor ventilation in the top floor and the more favourable weather conditions during the week when sampling was carried out on the ground floor Ca (7.0–15.6 µg/m³

range in the top floor and 3–6.4 µg/m³ range in the ground floor) and Fe (4.5–10.3 µg/m³ range in the top floor and 1.9–5.4 µg/m³ range in the ground floor). Ca is a known mineral filler of plastics (Thenepalli et al., 2015), indicating the contribution of this material to PM_x in the whole facility. Another sign of the impact of plastics handling is probably the high daily OC concentrations recorded, in the range 28–84 µg/m³. Similarly, EC concentrations were relatively high (between 5 and 19 µg/m³), probably linked to the diesel-powered forklifts operating in the facility, as well as from the trucks delivering the waste at the gate of the facility. In spite of expected sources of carbonaceous aerosols at the different sampling

locations, it should be noted that EC concentrations could be overestimated due to potential interference from iron oxides during the analysis, as described for BC above.

Regarding trace inorganic species, especially high concentrations were recorded for Zn (105–2569 µg/m³), Pb (167–1797 µg/m³) and Ti (105–2570 µg/m³) in both working areas. Ba, Y, Mn, Sr, Cu, and P were also found in relatively high concentrations, with maxima in the top floor (624, 576, 270, 419, 618 and 263 µg/m³, respectively), compared to the ground floor (139, 43, 196, 75, 201 and 155 µg/m³, respectively). All of these elements are typically found in air emissions from this type of industry (Table 2). To further explore the compositional variability of the particles and link it to potential emission sources, a correlation analysis was carried out (Table S1 in Supporting Information). Results showed a high degree of correlation between most of the metals and tracers, probably owing to the mix of residues being processed in the plant. Conversely, this analysis also highlighted specific tracers (Cd, As, Bi, P) due to their lack of correlation with the majority of the metals, which identified them as markers of specific sources inside the plant (e.g., the P-powder emitted during dismantling of TV screens on the top floor). Thus, this correlation analysis supported the identification of single elements as markers of the emissions in the plant, which also coincided with the data reported in the literature (Table 2).

In order to understand the influence of ventilation, two tracers were used as indicators of outdoor infiltration and airtightness of the top floor: SO₄²⁻, due to its long-range transport origin, and V, tracer of fuel combustion emissions (e.g., maritime, oil refineries), not located in the vicinity of the WEEE facility. The ratios top/ground floor for both indicators were in the range 1.5–3.5, allowing us to conclude that compounds with ratios top/ground floor > 4 could be considered as specific tracers of cathode TV recycling, the main activity taking place on the top floor. Based on this analysis (Figs. 4 and 5), Y, Zr, Cd, Pb and Bi may be identified as tracers of cathode TV recycling. According to the literature, Y is a component of cathode ray TV tubes (Innocenzi et al., 2013; Lecler et al., 2015). As regards the grinding activities on the ground floor, the main tracers could be Li and Cr (Fig. 5 and Table 4), found in higher concentrations on the ground than on the top floor.

Aside from the relative concentrations between both floors, the airborne concentrations (and therefore, exposure) of heavy metals on both floors, as well as in outdoor air at the WEEE facility (BG), were higher than usual

Table 4

: Maximum and minimum levels in PM_{2.5} of major elements (µg/m³) in both campaigns in the worker area (WA) and in the back ground (BG) and mean annual levels of major elements in Palau Reial cabin that corresponds the levels in PM_{2.5} of the urban back ground (UBG).

(µg/m ³)	Top floor (October 2020)				Ground floor (November 2020)				PM _{2.5} major elements average 2020 in Palau Reial station
	WA		BG		WA		BG		
	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	
SiO ₂	24.8	12.5	5.4	2.0	10.6	3.8	3.5	1.1	0.6
Al ₂ O ₃	8.3	4.2	1.8	0.7	3.5	1.3	1.2	0.4	0.2
Ca	15.6	7.0	3.8	2.3	6.4	3.0	2.4	0.8	0.2
Fe	10.3	4.5	1.3	1.1	5.4	1.9	0.9	0.5	0.1
K	2.1	1.4	0.9	0.8	1.7	1.0	0.9	0.3	0.1
Mg	2.2	1.0	1.3	0.3	0.7	0.3	0.9	0.1	0.0
Na	3.7	1.4	0.9	0.5	0.9	0.3	0.6	0.1	0.2
SO ₄ ²⁻	7.4	3.6	1.8	1.3	3.6	1.0	2.4	0.3	1.2

concentrations in the urban background (UBG) (Figs. 4 and 5). The highest ratios in PM_{2.5} between BG and UBG, indicating environmental release from the WEEE activities, were obtained for Ca (ratio = 19), Fe (9), Mg (14), Li (16), P (22), Ti (58), Cu (10), Sr (64), Y (965), Ba (30) and Pb (23). Consequently, these tracers can be considered indicators of particle release and therefore of the impact of this type of industry on the environment.

Finally, in terms of size fractions, concentrations of all compounds were clearly higher in the range >2.5 µm than in <2.5 µm aerosols at the three monitoring sites (Figs. S1 and S2). Ratios top/ground floor were similar for particles <0.25 µm and >2.5 µm. The elements with the highest abundance in the finest fraction on the top floor were As and Ti, while on the ground floor these were As, Cu, Mn and Cr.

Although the aim of this study was not to assess occupational exposure, the inhaled dose of PM_{2.5} and of key trace metals released from e-waste recycling were estimated, based on the methodology described by Maceira et al. (2019) and applied in the companion article on flame retardants in the same e-waste plant (Balasch et al., 2022). This methodology assumes an average body weight of 70 kg and a volume of air inhaled of 19.92 m³/day. Results showed that the inhaled PM_{2.5} dose was 14.0 µg/kg body weight during working hours on the top floor and 5.6 µg/kg body weight on

Table 3

Maximum and minimum levels in PM_{2.5} of trace elements (ng/m³) in both campaigns in the worker area (WA) and in the back ground (BG) and mean annual levels of trace elements in Palau Reial cabin that corresponds the levels in PM_{2.5} of the urban back ground (UBG).

ppb (ng/m ³)	Top floor (October 2020)				Ground floor (November 2020)				PM _{2.5} trace elements average 2020 in Palau Reial station
	WA		BG		WA		BG		
	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	
Li	10.3	1.8	1.2	<0,01	24.5	0.6	1.7	<0,01	0.06
P	263.3	164.9	264.2	21.4	155.1	71.1	77.9	4.2	7.60
Ti	2569.6	300.1	1886.0	98.4	195.3	105.2	60.4	30.3	5.89
V	10.9	5.4	2.0	1.3	4.3	0.6	0.8	<0,01	1.02
Cr	35.8	<0,01	15.2	<0,01	48.2	2.7	3.0	<0,01	1.09
Mn	270.6	92.9	32.2	26.0	195.9	56.8	24.4	15.4	4.05
Co	17.8	7.6	1.3	<0,01	3.4	1.7	<0,01	<0,01	0.07
Ni	61.2	22.7	18.4	8.3	23.9	6.0	<0,01	<0,01	1.06
Cu	617.5	99.0	76.9	16.8	201.0	45.0	31.1	17.2	3.95
Zn	2371.6	1195.4	351.5	174.8	1053.8	275.8	341.6	103.2	34.70
As	5.1	1.5	1.3	<0,01	5.4	<0,01	<0,01	<0,01	0.24
Rb	8.1	3.6	1.5	<0,01	3.3	<0,01	0.7	<0,01	0.23
Sr	419.0	174.2	38.1	32.3	74.7	40.3	16.5	14.2	0.77
Y	576.0	215.8	18.0	12.8	42.5	28.0	11.8	6.1	<0,01
Zr	50.7	23.0	10.3	2.4	7.7	5.9	0.7	<0,01	2.37
Cd	31.4	10.3	0.8	<0,01	4.0	0.8	<0,01	<0,01	0.07
Sn	76.9	31.8	12.7	5.9	23.0	10.1	3.1	1.8	0.89
Sb	40.6	18.6	4.1	2.8	10.3	6.3	2.6	<0,01	0.51
Ba	624.4	302.9	93.9	41.0	138.9	75.6	31.0	25.3	2.86
Pb	1796.9	830.4	117.0	76.0	286.4	166.7	45.6	38.7	2.80

Elements with higher concentrations are highlighted in bold.

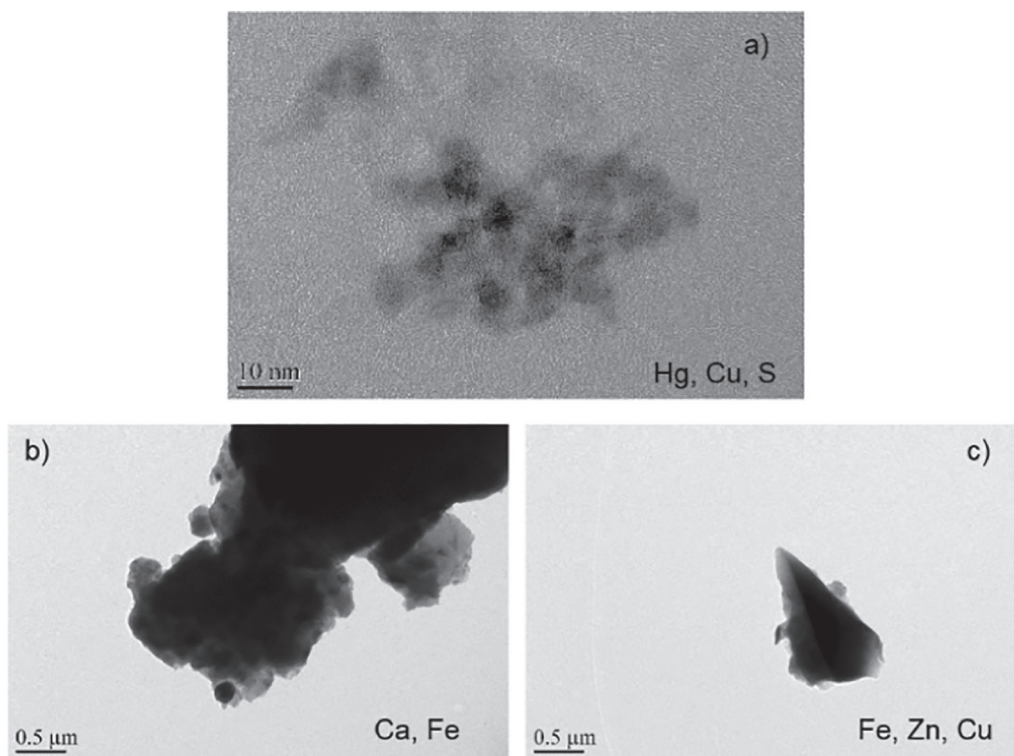


Fig. 3. Particles collected on TEM grids in the top floor (top) and in the ground floor (bottom).

the ground floor. For selected tracer metals, estimated inhaled doses were 17 and 4 ngTi/kg body weight, 0.3 and 0.1 ngCd/kg, 34.8 and 4.7 ngPb/kg, and 0.4 and 0.03 ngBi/kg, on the top and ground floors respectively.

The high concentrations described here emphasize that the main concern regarding e-waste handling is related to the toxicity of many of their components. This is why studies investigating on the concentrations of airborne polychlorinated biphenyls (PCBs), brominated flame retardants (BFRs) and heavy metals, together with their health implications, have sharply increased in recent years (Kim et al., 2019; Nti et al., 2020; Poole and Basu, 2017; Balasch et al., 2022) Focusing on heavy metals, the presence of high concentrations of Pb, Ni, Zn, Sb, Ti, Cr, Cu, Hg, Cd, Mn, As and Co in air has been frequently reported in literature (Table 2), with values exceeding those recorded at near urban environments by factors higher than 100. This agrees with factors obtained in this study for the different species analysed, ranging between 5 and 3000 for PM2.5, when comparing working areas with the urban background. Results in this study are

also in line with the available information on material composition in different types of electrical and electronic equipment (Ghimire and Ariya, 2020), with releases from cathode ray tubes as one of the best-characterized sources (Ceballos et al., 2020; Lecler et al., 2015; Papaikononou et al., 2018), being mainly traced by Pb, Sr, Cd, Y and As, all of them were found in very high concentrations in this study (Table 4 and Fig. 5). The literature also reports that high exposures to heavy metals have even been detected at workers' homes, and also in samples of blood, urine and hair (Julander et al., 2014; Kuntawee et al., 2020; Wang et al., 2009). On the other hand, organic and elemental carbon (OC, EC) concentrations from WEEE facilities have been rarely reported in literature and mainly associated with uncontrolled burning activities, finding elevated concentrations, up to 382–563 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of OC and 26–42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of EC (Bi et al., 2010; Ding et al., 2018), higher than those recorded in this study.

3.3. Inhalation exposure impacts

Inhalation exposure impacts were assessed in terms of cytotoxicity and generation of reactive oxygen species (ROS) on PM2 aerosols collected in

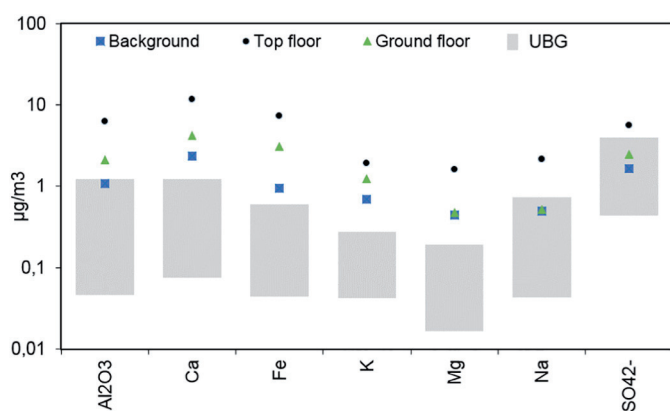


Fig. 4. Concentrations of major elements ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) recorded at the different sampling sites (top floor, ground floor and BG) in comparison with the range of values at Palau Reial urban background (UBG). Note that values in the x axis correspond to a logarithmic scale.

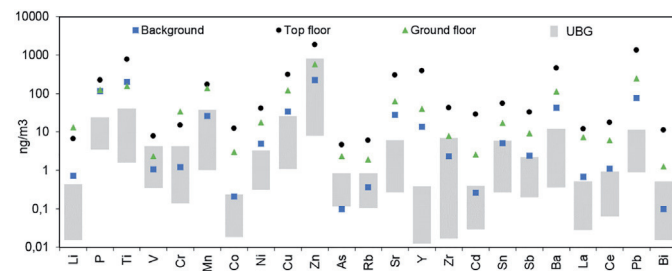


Fig. 5. Concentrations of trace elements (ng/m^3) recorded at the different sampling sites (top floor, ground floor and BG) in comparison with the range of values at Palau Reial urban background (UBG). Note that values in the x axis correspond to a logarithmic scale.

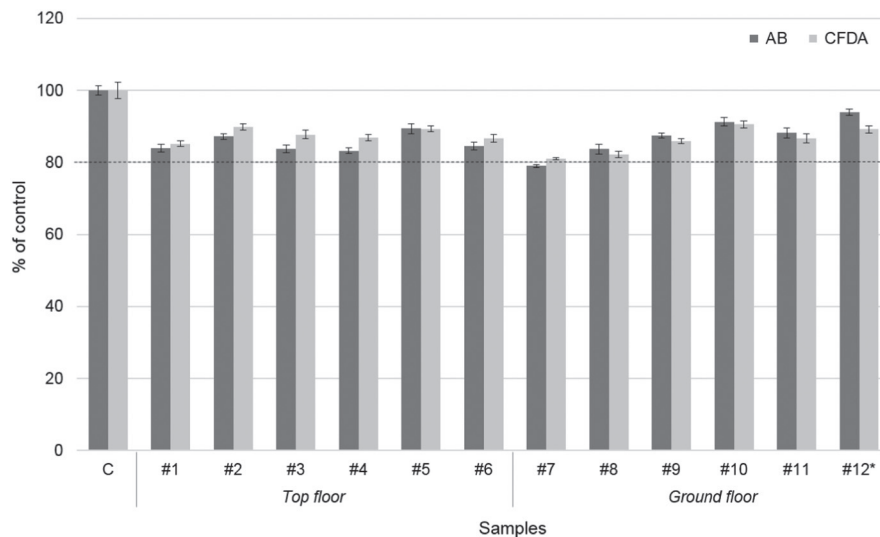


Fig. 6. Percentage of cell viability measured with Alamar Blue and CFDA-AM in A549 cells exposed to samples collected with Biosampler in both campaigns during 30 min. Results are expressed as percentage of control cells as mean ± SD of at least three different assays.

liquid suspension. Fig. 6 shows the cell viability of filtered samples (0.2 μm). The results were similar for filtered (<0.2 μm) and unfiltered (<2 μm) samples. None of the samples evidenced significant cytotoxicity using AB and CFDA; cell viability was always >80%. The only sample close to the 80% threshold was sample #7, collected from the ground floor. Overall, these results did not evidence any strong cytotoxic potential for the samples analysed, but longer exposure times in more physiologically relevant models (He et al., 2021) might help to better characterize the toxic potential of these samples in future experiments.

Therefore, to understand the reactivity of the aerosols sampled when in contact with human lung cells, the samples were tested for oxidative stress generation. Clear differences were observed between ROS generation in the unfiltered (Fig. 7) and filtered (Fig. 8) samples. This assay measures fluorescence at different times (15, 30, 60 and 120) to detect the generation of reactive oxygen species (ROS). In the case of the filtered samples (i.e., samples containing only ultrafine particles, <0.2 μm) a significant induction of ROS was observed after only 15 min of exposure ROS generation. The response obtained for the filtered samples (Fig. 8) was higher than for the unfiltered ones, confirming the larger hazard potential of ultrafine aerosols in comparison to fine particles (Oberdorster, 2000).

The samples with induced the highest levels of ROS (3-fold) generation were 1, 2 (both from the top floor; sampled in October 2020), 7 and 12

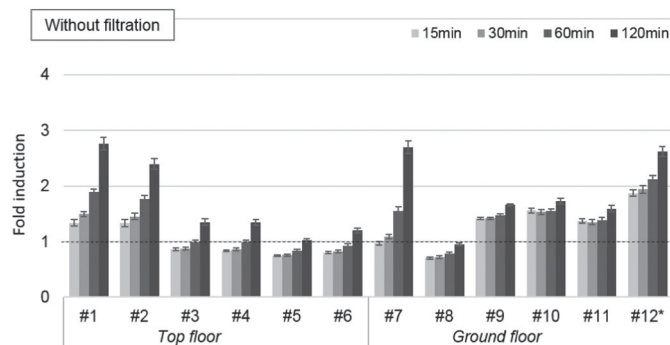


Fig. 7. ROS production in A549 cells after 15, 30, 60 and 120 min exposure to samples collected with Biosampler in both campaigns during 30 min. Values are expressed as fold induction as mean ± SD of at least six replicates in three different plates assayed. Dotted line represents ROS production in control cells. *Statistically significant differences from control.

(ground and top floor, respectively; sampled in November 2020). Compared to other studies, this response in the range of that observed for bisphenol A, nonylphenol, and octylphenol in placenta cells (Pérez-Albaladejo et al., 2017). Lower response (1.5-fold) was detected for samples 9, 10 and 11. Samples 3, 4, 5, 6 and 8 (unfiltered) showed a response below control levels, suggesting an interference of the particles with the biological system. Results evidence an apparent absence of pattern in terms of ROS generation by samples collected from the top and ground floors, which limits the interpretation of the potential sources impacting aerosol reactivity. Thus, it was concluded that the variability of the WEEE entering the plant is probably the source of this heterogeneity in the particle reactivity assay. Different types of e-waste were processed each day in the facility (from gaming machines to fridges, televisions or toys), which meant that the type and intensity of the activities also varied from day to day. A larger number of samples, from a more repetitive process, would be necessary to understand the source of aerosol reactivity and to correlate it with others parameters such as size-resolved particle chemical composition.

In sum, it may be concluded that, even though exposure to ultrafine, fine and coarse aerosols from the different floors in the facility did not evidence cytotoxic effects, ROS generation was statistically significant for 4 out of the 12 samples collected, especially for ultrafine particles.

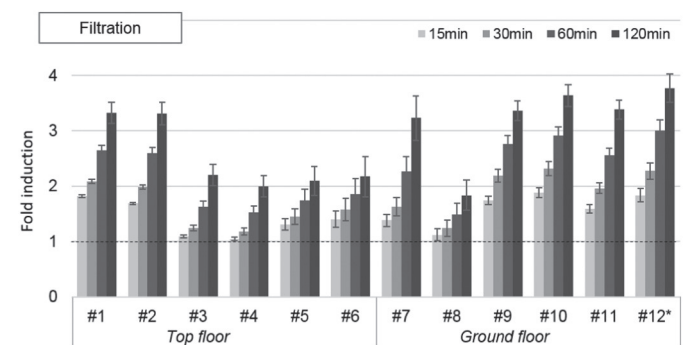


Fig. 8. ROS production in A549 cells after 15, 30, 60 and 120 min exposure to samples, filtered at <0.2 μm, collected with Biosampler in both campaigns during 30 min. Values are expressed as fold induction as mean ± SD of at least six replicates in three different plates assayed. Dotted line represents ROS production in control cells. *Statistically significant differences from control.

4. Conclusions

Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) recycling generates indoor and outdoor emissions of fine and ultrafine particles, potentially hazardous for human health and the environment. In parallel to the global market, the environmental and health implications of this industrial sector are expected to grow exponentially in the coming years. This work characterized the exposure and environmental release of fine and ultrafine aerosols, with a focus on their metal content and potential for generation of reactive species when inhaled. The main conclusions extracted were:

- Monitoring of (PM10, PM2.5, BC, N and Dp) evidenced the release of fine and ultrafine particles from WEEE dismantling activities to outdoor and indoor air. Thus, e-waste dismantling activities, even if only manual or mechanical operations are involved (no thermal or chemical processes), have significant potential to impact exposure and air quality at local scale.
- Ventilation was a key driver of aerosol concentrations inside the facility, with highest concentrations in the top floor. Natural ventilation alone was not sufficient to maintain low levels of exposure to air pollutants on the ground floor.
- Ultrafine particle concentrations on the top floor were impacted by mechanical cutting of TV screen frames (metallic). High BC concentrations were also recorded on the top floor, and were attributed to the influence of the diesel forklifts operating on the ground floor.
- Key chemical tracers of the emissions generated by the facility were Ca (used plastic fillers) and Fe (from wiring and other metal components). Y, Zr, Cd, Pb, P and Bi were identified as tracers of cathode TV recycling, while Li and Cr were considered tracers of the grinding activities on the ground floor.
- The reactivity of the aerosols collected was assessed in terms of cytotoxicity and generation of reactive species. Ultrafine, fine and coarse aerosols did not evidence cytotoxic effects. ROS generation was statistically significant for 4 out of the 12 samples collected, especially for ultrafine particles. The variability in the WEEE being processed (largely variable from between days) limited the identification of significant trends. A larger number of samples, collected from more repetitive processes, would be necessary for this.
- The results from the facility under study, considered representative of EU standards, showed particle mass and number concentrations comparable (even if slightly lower) to those scarcely reported for other EU facilities. This data scarcity is especially notable for assessments of the metal components in WEEE, their sources and potential impacts on particle toxicity.
- Even though occupational exposure limits were not exceeded, particle concentrations were significant enough to be taken into consideration. Mitigation measures for nanoparticle emissions may be recommended for this specific WEEE recycling plant. First, source elimination by replacing diesel forklifts with electric ones, with proven high efficiency (Salmatoniadis et al., 2019). Secondly, due to the high emissions in the top floor, the use of mechanical general ventilation systems would be recommended for exposure reduction in the TV dismantling area. Environmental release of aerosols could be addressed by filtering exhaust emissions and by improving the enclosure of the facility.

CRedit authorship contribution statement

M. López: Fieldwork; Formal analysis, Methodology, Data analysis, Writing - original draft

C. Reche: Methodology, Fieldwork, Data analysis

E. Pérez-Albaladejo: Methodology; review of initial draft

C. Porte: Conceptualization, Writing - review of initial draft

A. Balasch: Conceptualization, Writing - review of final draft

E. Monfort: Writing - review of initial draft

E. Eljarrat: Conceptualization, Writing - review of final draft

M. Viana: Conceptualization, Fieldwork; Formal analysis, Methodology, Writing - review of initial draft

Declaration of competing interest

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

Acknowledgements

This work was carried out in the framework of projects SINERGIJA (Spanish Ministry of Science and Innovation, Severo Ochoa Project CEX2018-000794-S), IDEALPORT (Spanish Ministry of Science and Universities, RTI2018-098095-B-C21) and project 2017 SGR41 (AGAUR). The authors gratefully acknowledge the accessibility, technical support and active collaboration of the staff at the dismantling plant.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154871>.

References

- Ahmed, S.I., Jackson, S.J., Rifat, M.R., 2015. Learning to fix: knowledge, collaboration and mobile phone repair in Dhaka, Bangladesh. *Proceedings of the Seventh International Conference on Information and Communication Technologies and Development*. 4, p. 10 (1–4).
- Anandh, G., PrasannaVenkatesan, S., Goh, M., Mathiyazhagan, K., 2021. Reuse assessment of WEEE: systematic review of emerging themes and research directions. *J. Environ. Manag.* 287, 112335. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112335>.
- Balasch, A., López, M., Reche, C., Viana, M., Moreno, T., Eljarrat, E., 2022. Exposure of e-waste dismantlers from a formal recycling facility in Spain to inhalable organophosphate and halogenated flame retardants. *Chemosphere* 313, 133775. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133775>.
- Baldé, C.P., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P., 2017. *The Global E-Waste Monitor*.
- Bessa, M.J., Brandão, F., Fokkens, P., Cassee, F.R., Salmatoniadis, A., Viana, M., Vulpoi, A., Simon, S., Monfort, E., Teixeira, J.P., Fraga, S., 2020. Toxicity assessment of industrial engineered and airborne process-generated nanoparticles in a 3D human airway epithelial in vitro model. *Nanotoxicology* 11 (12), 542–557. <https://doi.org/10.1080/17435390.2021.1897698>.
- Bessa, M.J., Brandão, F., Viana, M., Gomes, J.F., Monfort, E., Cassee, F.R., Fraga, S., Teixeira, J.P., 2020. Nanoparticle exposure and hazard in the ceramic industry: an overview of potential sources, toxicity and health effects. *Environ. Res.* 184, 109297. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109297>.
- Bi, X., Simoneit, B.R.T., Wang, Z.Z., Wang, X., Sheng, G., Fu, J., 2010. The major components of particles emitted during recycling of waste printed circuit boards in a typical e-waste workshop of South China. *Atmos. Environ.* 44 (35), 4440–4445. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.07.040>.
- Bruno, G., Diglio, A., Passaro, R., Piccolo, C., Quinto, I., 2021. Measuring spatial access to the recovery networks for WEEE: an in-depth analysis of the Italian case. *Int. J. Prod. Econ.* 240, 108210. <https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2021.108210>.
- Buiarelli, F., Di Filippo, P., Massimi, L., Pomata, D., Riccardi, C., Simonetti, G., Sonogo, E., 2019. Ultrafine, fine and coarse airborne particle mass concentration in workplaces. *Atmos. Pollut. Res.* 10 (5), 1685–1690. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.06.009>.
- Bungadaeng, S., Prueksasit, T., Siriwong, W., 2019. Inhalation exposure to respirable particulate matter among workers in relation to their e-waste open burning activities in Buriram Province, Thailand. *Sustain. Environ. Res.* 29, 26. <https://doi.org/10.1186/s42834-019-0030-7>.
- Ceballos, D., Beaucham, C., Page, E., 2017. Metal Exposures at three U.S. electronic scrap recycling facilities. *J. Occup. Environ. Hyg.* 14 (6), 401–408. <https://doi.org/10.1080/15459624.2016.1269179>.
- Ceballos, D., Zhou, M., Herrick, R., 2020. Metals and particulates exposure from a mobile e-waste shredding truck: a pilot study. *Ann. Work Expo. Health* 64 (8), 890–896. <https://doi.org/10.1093/ANNWEH/WXAA058>.
- Chen, Z., Chen, D., Zhao, C., Kwan, M.P., Cai, J., Zhuang, Y., Zhao, B., Wang, X., Chen, B., Yang, J., Li, R., He, B., Gao, B., Wang, K., Xu, B., 2020. Influence of meteorological conditions on PM2.5 concentrations across China: a review of methodology and mechanism. *Environ. Int.* 139, 105558. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105558>.
- Daellenbach, K.R., Uzu, G., Jiang, J., Cassagnes, L.E., Leni, Z., Vlachou, A., Stefanelli, G., Canonaco, F., Weber, S., Segers, A., Kuenen, J.J.P., Schaap, M., Favez, O., Albinet, A., Aksoyoglu, S., Dommen, J., Baltensperger, U., Geiser, M., El Haddad, I., Prévôt, A.S.H., 2020. Sources of particulate-matter air pollution and its oxidative potential in Europe. *Nature* 587 (7834), 414–419. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2902-8>.
- Deng, W., Louie, P.K.K., Liu, W.K., Bi, X.H., Fu, J.M., Wong, M.H., 2006. Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM2.5 at an electronic waste recycling site in southeast China. *Atmos. Environ.* 40, 6945–6955.

- Derimian, Y., Karnieli, A., Kaufman, Y.J., Andreae, M.O., Andreae, T.W., Dubovik, O., Maenhaut, W., Koren, I., 2008. The role of iron and black carbon in aerosol light absorption. *Atmos. Chem. Phys.* 8 (13), 3623–3637. <https://doi.org/10.5194/acp-8-3623-2008>.
- Ding, N., Chen, S.J., Wang, T., Wang, T., Mai, B.X., 2018. Halogenated flame retardants (HFRs) and water-soluble ions (WSIs) in fine particulate matter (PM_{2.5}) in three regions of South China. *Environ. Pollut.* 238 (3), 823–832. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.105>.
- Fang, W., Yang, Y., Xu, Z., 2013. PM₁₀ and PM_{2.5} and health risk assessment for heavy metals in a typical factory for cathode ray tube television recycling. *Environ. Sci. Technol.* 47 (21), 12469–12476. <https://doi.org/10.1021/es4026613>, Epub 2013 Oct 16. PMID: 24083671.
- Gangwar, C., Choudhari, R., Chauhan, A., Kumar, A., Singh, A., Tripathi, A., 2019. Assessment of air pollution caused by illegal e-waste burning to evaluate the human health risk. *Environ. Int.* 125, 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.051>.
- Ghimire, H., Ariya, P.A., 2020. E-wastes: bridging the knowledge gaps in global production budgets, composition, recycling and sustainability implications. *Sustain. Chem.* 1 (2), 154–182. <https://doi.org/10.3390/suschem1020012>.
- Gulia, S., Goyal, P., Goyal, S.K., Kumar, R., 2019. Re-suspension of road dust: contribution, assessment and control through dust suppressants—a review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (3), 1717–1728. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2001-7>.
- He, R.W., Braakhuis, H.M., Vandebriel, R.J., Staal, Y.C.M., Gremmer, E.R., Fokkens, P.H.B., Kemp, C., Vermeulen, J., Westerink, R.H.S., Cassee, F.R., 2021. Optimization of an air-liquid interface in vitro cell co-culture model to estimate the hazard of aerosol exposures. *J. Aerosol Sci.* 153. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2020.105703>.
- Héroux, M.-E., Anderson, H.R., Atkinson, R., Brunekreef, B., Cohen, A., Forastiere, F., Hurley, F., Katsouyanni, K., Krewski, D., Krzyzanowski, M., Künzli, N., Mills, I., Querol, X., Ostro, B., Walton, H., 2015. Quantifying the health impacts of ambient air pollutants: recommendations of a WHO/Europe project. *Int. J. Public Health* 60 (5), 619–627. <https://doi.org/10.1007/s00038-015-0690-y>.
- Imai, Y., Kuba, K., Neely, G.G., Yaghubian-Malhami, R., Perkmann, T., van Loo, G., Ermolaeva, M., Veldhuizen, R., Leung, Y.H.C., Wang, H., Liu, H., Sun, Y., Pasparakis, M., Kopf, M., Mech, C., Bavari, S., Peiris, J.S.M., Slutsky, A.S., Akira, S., Penninger, J.M., 2008. Identification of oxidative stress and Toll-like receptor 4 signaling as a key pathway of acute lung injury. *Cell* 133 (2), 235–249. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2008.02.043>.
- Innocenzi, V., De Michelis, I., Ferella, F., Vegliò, F., 2013. Recovery of yttrium from cathode ray tubes and lamps' fluorescent powders: experimental results and economic simulation. *Waste Manag.* 33 (11), 2390–2396. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.06.002>.
- Julander, A., Lundgren, L., Skare, L., Grandér, M., Palm, B., Vahter, M., Lidén, C., 2014. Formal recycling of e-waste leads to increased exposure to toxic metals: an occupational exposure study from Sweden. *Environ. Int.* 73, 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.07.006>.
- Kelly, F.J., 2003. Oxidative stress: its role in air pollution and adverse health effects. *Occup. Environ. Med.* 60 (8), 612–616. <https://doi.org/10.1136/oem.60.8.612>.
- Kim, Y.H., Wyrzykowska-Ceradini, B., Touati, A., Krantz, Q.T., Dye, J.A., Linak, W.P., Gullett, B., Gilmour, M.I., 2015. Characterization of size-fractionated airborne particles inside an electronic waste recycling facility and acute toxicity testing in mice. *Environ. Sci. Technol.* 49 (19), 11543–11550. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03263> 6. Epub 2015 Sep 14. PMID: 26332991.
- Kim, U.-J., Wang, Y., Li, W., Kannan, K., 2019. Occurrence of and human exposure to organophosphate flame retardants/plasticizers in indoor air and dust from various microenvironments in the United States. *Environ. Int.* 125, 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.065>.
- Kumar, A., Holuszko, M., Espinosa, D.C.R., 2017. E-waste: an overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resour. Conserv. Recycl.* 122, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.018>.
- Kuntawee, C., Tantrakarnapa, K., Limpanont, Y., Lawpoolsri, S., Phetrak, A., Mingkhan, R., Worakhunpiset, S., 2020. Exposure to heavy metals in electronic waste recycling in Thailand. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17 (9). <https://doi.org/10.3390/ijerph17092996>.
- Kwarteng, L., Baiden, E.A., Fobil, J., Arko-Mensah, J., Robins, T., Batterman, S., 2020. Air quality impacts at an E-waste site in Ghana using flexible, moderate-cost and quality-assured measurements. *Geohealth* 4 (8), e2020GH000247 Published 2020 Aug 1 <https://doi.org/10.1029/2020GH000247>.
- LeBel, C.P., Ischiropoulos, H., Bondy, S.C., 1992. Evaluation of the probe 2',7'-dichlorofluorescein as an indicator of reactive oxygen species formation and oxidative stress. *Chem. Res. Toxicol.* 5 (2), 227–231. <https://doi.org/10.1021/tx00026a012>.
- Lecler, M.T., Zimmermann, F., Silvente, E., Clerc, F., Chollot, A., Grosjean, J., 2015. Exposure to hazardous substances in cathode ray tube (CRT) recycling sites in France. *Waste Manag.* 39, 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.027>.
- Lelieveld, J., Evans, J.S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A., 2015. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature* 525, 367.
- López, M., Lilao, A.L., Ribalta, C., Martínez, Y., Piña, N., Ballesteros, A., Fito, C., Koehler, K., Newton, A., Monfort, E., Viana, M., 2021. Particle release from refit operations in shipyards: exposure, toxicity and environmental implication. *Sci. Total Environ.* 804, 150216. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150216>.
- Maceira, A., Borrull, F., Marcé, R.M., 2019. Occurrence of plastic additives in outdoor air particulate matters from two industrial parks of Tarragona, Spain: human inhalation intake risk assessment. *J. Hazard. Mater.* 373 (April), 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.014>.
- Namias, J., 2013. *The Future of Electronic Waste Recycling in the United States: Obstacles and Domestic Solutions*.
- Ngoc Ha, N., Agusa, T., Ramu, K., Tu, N.P.C., Murata, S., Bulbule, K.A., Parthasarathy, P., Takahashi, S., Subramanian, A., Tanabe, S., 2009. Contamination by trace elements at e-waste recycling sites in Bangalore, India. *Chemosphere* 76, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.056>.
- Nguyen, L.V., Diamond, M.L., Venier, M., Stubbings, W.A., Romanak, K., Bajard, L., Melymuk, L., Jantunen, L.M., Arrandale, V.H., 2019. Exposure of Canadian electronic waste dismantlers to flame retardants. *Environ. Int.* 129 (May), 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.056>.
- Nti, A.A.A., Arko-Mensah, J., Botwe, P.K., Dwomoh, D., Kwarteng, L., Takyi, S.A., Acquah, A.A., Tettey, P., Basu, N., Batterman, S., Robins, T.G., Fobil, J.N., 2020. Effect of particulate matter exposure on respiratory health of e-waste workers at agbogbloshie, Accra, Ghana. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17 (9), 1–15. <https://doi.org/10.3390/ijerph17093042>.
- Oberdorster, G., 2000. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 74 (1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s004200000185>.
- Papaikononou, K., Emmanouil, C., Vasilatou, V., Diapouli, E., Grigoratos, T., Zafirakou, A., Kungolos, A., 2018. PM₁₀ and elemental concentrations in a dismantling plant for waste of electrical and electronic equipment in Greece. *Aerosol Air Qual. Res.* 18 (6), 1457–1469. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.12.0557>.
- Pérez-Albaladejo, E., Fernandes, D., Lacorte, S., Porte, C., 2017. Comparative toxicity, oxidative stress and endocrine disruption potential of plasticizers in JEG-3 human placental cells. *Toxicol. In Vitro* 38, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2016.11.003>.
- Perkins, D.N., Brune Drisse, M.N., Nxele, T., Sly, P.D., 2014. E-waste: a global hazard. *Ann. Glob. Health* 80 (4), 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.aogh.2014.10.001>.
- Pietroglorioso, M.C., Bertoli, I., Clauser, G., Dalpiaz, C., Dell'Anna, R., Lazzeri, P., Lenzi, W., Russo, M., 2021. Chemical composition and oxidative potential of atmospheric particles heavily impacted by residential wood burning in the alpine region of northern Italy. *Atmos. Environ.* 253, 118360. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118360>.
- Poole, C.J.M., Basu, S., 2017. Systematic review: occupational illness in the waste and recycling sector. *Occup. Med.* 67 (8), 626–636. <https://doi.org/10.1093/ocmed/kqx153>.
- Qiao, L., Zheng, X.-B., Zheng, J., Chen, S.-J., Zhong, C.-Q., Chen, J.-H., Yang, Z.-Y., Mai, B.-X., 2019. Legacy and currently used organic contaminants in human hair and hand wipes of female E-waste dismantling workers and workplace dust in South China. *Environ. Sci. Technol.* 53 (5), 2820–2829. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05503>.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmos. Environ.* 35 (36), 6407–6419. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00361-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00361-2).
- Ribalta, C., López-Lilao, A., Estupiñá, S., Fonseca, A.S., Tobías, A., García-Cobos, A., Minguiñón, M.C., Monfort, E., Viana, M., 2019. Health risk assessment from exposure to particles during packing in working environments. *Sci. Total Environ.* 671, 474–487. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.347>.
- Salmatoniadis, A., Sanfeliu, V., Carpio, P., Pawłowski, L., Viana, M., Monfort, E., 2019. Effectiveness of nanoparticle exposure mitigation measures in industrial settings. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 222 (6), 926–935. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.06.009>.
- Salmatoniadis, A., Apostolos, Viana, M., Pérez, N., Alastuey, A., de la Fuente, G.F., Angurel, L.A., Sanfeliu, V., Monfort, E., 2018. Nanoparticle formation and emission during laser ablation of ceramic tiles. *J. Aerosol Sci.* 126, 152–168.
- Simonetti, G., 2021. *Occupational risk assessment in an electronic waste recycling facility. European Aerosol Conference 2021 (EAC2021)*.
- Sisani, F., Di Maria, F., Cesari, D., 2022. Environmental and human health impact of different powertrain passenger cars in a life cycle perspective. A focus on health risk and oxidative potential of particulate matter components. *Sci. Total Environ.* 805, 150171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150171>.
- Stubbings, W.A., Nguyen, L.V., Romanak, K., Jantunen, L., Melymuk, L., Arrandale, V., Diamond, M.L., Venier, M., 2019. Flame retardants and plasticizers in a Canadian waste electrical and electronic equipment (WEEE) dismantling facility. *Sci. Total Environ.* 675, 594–603. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.265>.
- Tansel, B., 2017. From electronic consumer products to e-wastes: global outlook, waste quantities, recycling challenges. *Environ. Int.* 98, 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.10.002>.
- Thenepalli, T., Jun, A.Y., Han, C., Ramakrishna, C., Ahn, J.W., 2015. A strategy of precipitated calcium carbonate (CaCO₃) fillers for enhancing the mechanical properties of polypropylene polymers. *Korean J. Chem. Eng.* 32 (6), 1009–1022. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0057-3>.
- Tritscher, T., Jumy, Z., Martin, M., Chirico, R., Gysel, M., Heringa, M.F., Decarlo, P.F., Sierau, B., Prévot, A.S.H., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2011. Changes of hygroscopicity and morphology during ageing of diesel soot. *Environ. Res. Lett.* 6 (3). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/6/3/034026>.
- Tsai, S.J., Ada, E., Isaacs, A.J., Ellenbecker, J.M., 2008. Airborne nanoparticle exposures associated with the manual handling of nanoalumina and nanosilver in fume hoods. *J. Nanoparticle Res.* 11 (1), 147–161. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9459-z>.
- Viana, M., Fonseca, A.S., Querol, X., López-Lilao, A., Carpio, P., Salmatoniadis, A., Monfort, E., 2017. Workplace exposure and release of ultrafine particles during atmospheric plasma spraying in the ceramic industry. *Sci. Total Environ.* 599–600, 2065–2073. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.132>.
- Wang, Tao, Ding, N., Wang, T., Chen, S.J., Luo, X.J., Mai, B.X., 2018. Organophosphorus esters (OPes) in PM_{2.5} in urban and e-waste recycling regions in southern China: concentrations, sources, and emissions. *Environ. Res.* 167 (April), 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.08.015>.
- Wang, Thanh, Fu, J., Wang, Y., Liao, C., Tao, Y., Jiang, G., 2009. Use of scalp hair as indicator of human exposure to heavy metals in an electronic waste recycling area. *Environ. Pollut.* 157 (8–9), 2445–2451. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.03.010>.
- Wang, Y., Peris, A., Rifat, M.R., Ahmed, S.I., Aich, N., Nguyen, L.V., Urik, J., Eljarrat, E., Vrana, B., Jantunen, L.M., Diamond, M.L., 2020. Measuring exposure of e-waste dismantlers in Dhaka Bangladesh to organophosphate esters and halogenated flame retardants using silicone wristbands and T-shirts. *Sci. Total Environ.* 720, 137480. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137480>.

Wittsiepe, J., Feldt, T., Till, H., Burchard, G., Wilhelm, M., Fobil, J.N., 2017. Pilot study on the internal exposure to heavy metals of informal-level electronic waste workers in Agbogbloshie, Accra, Ghana. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 24 (3), 3097–3107. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8002-5>, Epub 2016 Nov 17. PMID: 27858271.

Xue, M., Yang, Y., Ruan, J., Xu, Z., 2012. Assessment of noise and heavy metals (Cr, Cu, Cd, Pb) in the ambience of the production line for recycling waste printed circuit boards. *Environ. Sci. Technol.* 46 (1), 494–499. <https://doi.org/10.1021/es202513b3>. Epub 2011 Dec 12.

Zheng, X., Xu, X., Yekeen, T.A., Zhang, Y., Chen, A., Kim, S.S., Dietrich, K.N., Ho, S.M., Lee, S.A., Reponen, T., Huo, X., 2016. Ambient air heavy metals in PM_{2.5} and potential human health risk assessment in an informal electronic-waste recycling site of China. *Aerosol Air Qual. Res.* 16 (2), 388–397. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.11.0292>.

SUPPORTING INFORMATION

Figure S1: Percentage of mass at each fraction ($PM < 0.25$, $PM_{0.25-2.5}$, $PM > 2.5$) of the major elements ($\mu g/m^3$) sampled in the different scenarios (Top floor, Ground floor and Back ground (BG))

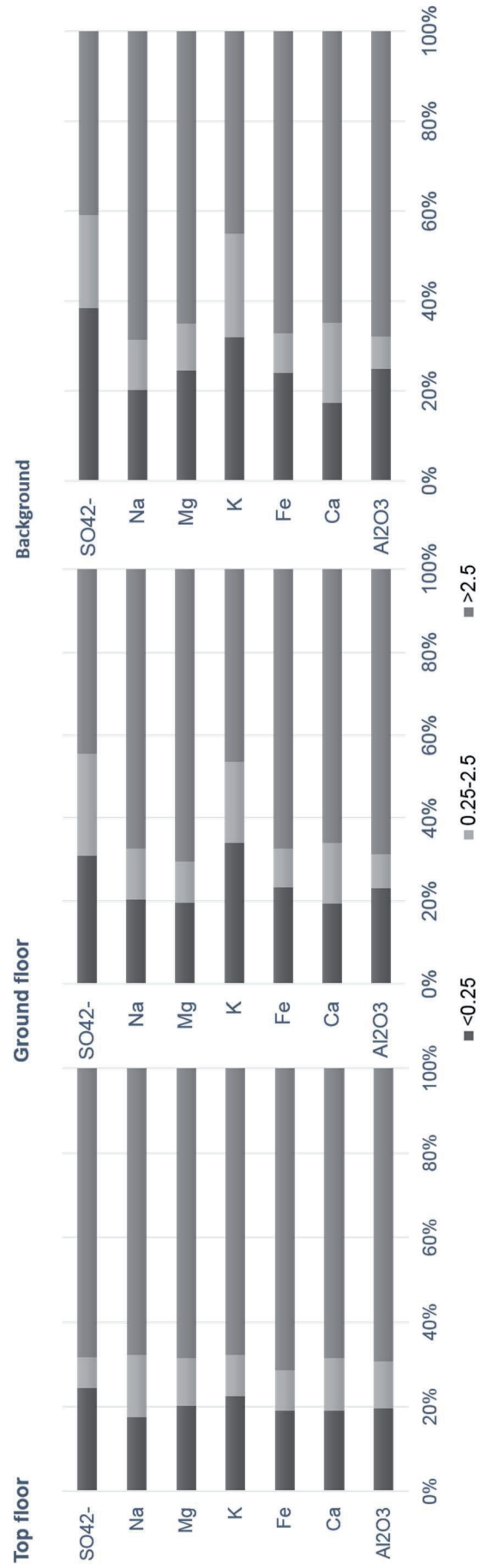


Figure S2: Percentage of mass at each fraction ($PM < 0.25$, $PM_{0.25-2.5}$, $PM > 2.5$) of the trace elements ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) sampled in the different scenarios (Top floor, Ground floor and Back ground (BG))

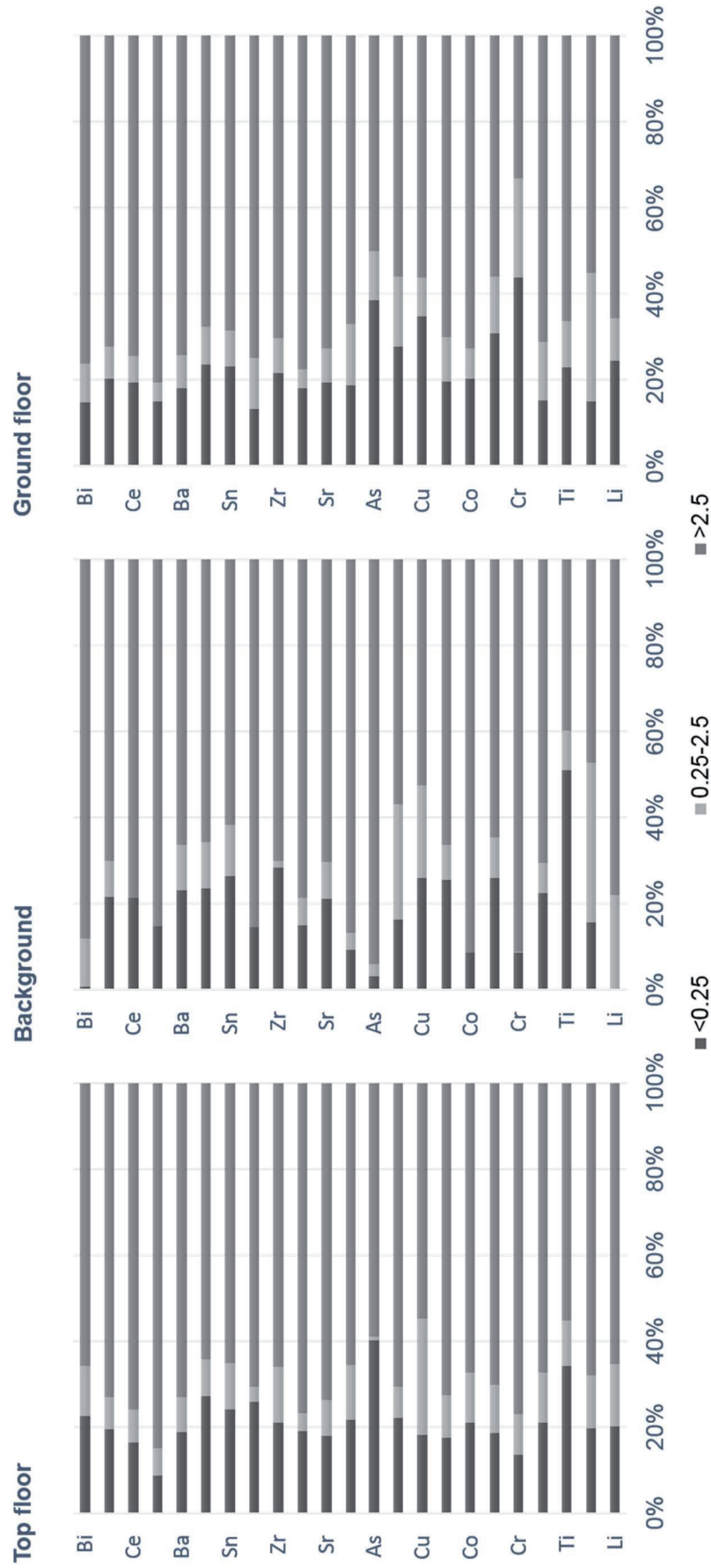


Table S1. Correlation analysis for PM2.5 and trace elements determined on the filters samples collected on the top and ground floors of the plant.

	PM2.5	Li	P	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Cd	Sn	Sb	Ba	La	Ce	Pb	Bi		
PM2.5	1.00																									
Li	0.47	1.00																								
P	-0.51	-0.55	1.00																							
Ti	0.59	0.20	0.08	1.00																						
V	0.62	0.27	0.01	1.00	1.00																					
Cr	0.41	0.98	-0.48	0.06	0.12	1.00																				
Mn	0.59	0.65	-0.26	0.84	0.88	0.51	1.00																			
Co	0.72	0.15	0.04	0.95	0.95	0.02	0.73	1.00																		
Ni	0.68	0.47	-0.08	0.96	0.97	0.35	0.95	0.90	1.00																	
Cu	0.41	0.23	0.13	0.97	0.96	0.09	0.88	0.84	0.93	1.00																
Zn	0.56	-0.05	0.38	0.85	0.82	-0.10	0.52	0.89	0.76	0.75	1.00															
As	-0.05	0.68	-0.70	-0.38	-0.30	0.65	0.14	-0.44	-0.15	-0.29	-0.73	1.00														
Rb	0.79	0.49	-0.21	0.93	0.96	0.36	0.92	0.92	0.98	0.87	0.74	-0.12	1.00													
Sr	0.67	0.13	0.09	0.98	0.97	0.01	0.76	0.98	0.92	0.90	0.92	-0.49	0.92	1.00												
Y	0.69	0.02	0.11	0.94	0.92	-0.09	0.66	0.98	0.86	0.83	0.94	-0.58	0.87	0.99	1.00											
Zr	0.62	0.00	0.22	0.73	0.73	-0.09	0.43	0.89	0.67	0.57	0.83	-0.52	0.71	0.82	0.85	1.00										
Cd	0.68	0.15	0.09	0.50	0.51	0.11	0.29	0.73	0.52	0.30	0.67	-0.35	0.58	0.61	0.66	0.93	1.00									
Sn	0.69	0.23	0.04	0.99	0.99	0.10	0.82	0.98	0.96	0.91	0.88	-0.39	0.95	0.99	0.97	0.82	0.63	1.00								
Sb	0.74	0.26	-0.01	0.97	0.97	0.13	0.81	0.99	0.95	0.88	0.87	-0.36	0.96	0.98	0.96	0.84	0.68	1.00	1.00							
Ba	0.69	0.17	0.07	0.98	0.97	0.04	0.78	0.99	0.93	0.90	0.91	-0.45	0.93	1.00	0.98	0.84	0.65	1.00	0.99	1.00						
La	0.58	0.26	0.06	0.99	0.98	0.14	0.88	0.90	0.96	0.97	0.83	-0.35	0.93	0.96	0.90	0.63	0.41	0.96	0.94	0.95	1.00					
Ce	0.70	0.15	0.07	0.98	0.97	0.04	0.77	0.98	0.93	0.89	0.92	-0.48	0.93	1.00	0.99	0.82	0.63	0.99	0.99	1.00	0.95	1.00				
Pb	0.75	0.08	0.08	0.88	0.88	-0.02	0.61	0.98	0.83	0.74	0.92	-0.52	0.86	0.95	0.97	0.94	0.82	0.94	0.96	0.96	0.82	0.95	1.00			
Bi	0.69	0.00	0.03	0.33	0.33	0.00	0.07	0.60	0.32	0.09	0.60	-0.42	0.42	0.49	0.58	0.83	0.95	0.48	0.54	0.51	0.24	0.51	0.73	1.00		

4.3. Artículo III

“Size-resolved chemical composition and toxicity of particles released from refit operations in shipyards”

Autores/as:

María López^a, Ana López-Lilao^b, Fernando Romero^b, Elisabet Pérez-Albaladejo^a, Raquel Pinteño^a, Cinta Porte^a, Aleix Balasch^a, Ethel Eljarrat^a, Mar Viana^a, Eliseo Monfort^b

^a *Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), C/ Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain,*

^b *Institute of Ceramic Technology (ITC)- AICE - Universitat Jaume I, Campus Universitario Riu Sec, Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain*

Revista: *Science of the Total Environment*

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163072>

Fecha de aceptación: 28 de marzo del 2023

Factor de impacto de la revista: 10.754

Tasa de aceptación: 24%

Clasificación de la revista: Q1, D1



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

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

Size-resolved chemical composition and toxicity of particles released from refit operations in shipyards



Maria López^{a,*}, Ana López-Lilao^b, Fernando Romero^b, Elisabet Pérez-Albaladejo^a, Raquel Pinteño^a, Cinta Porte^a, Aleix Balasch^a, Ethel Eljarrat^a, Mar Viana^a, Eliseo Monfort^b

^a IDAEA-CSIC, Barcelona, Spain

^b ITC, Castellón, Spain

HIGHLIGHTS

- Ship refit activities release metal-bearing aerosols with human and environmental impacts.
- Nanoparticles (<110 nm) were emitted in bursts during mechanical abrasion and spray-painting.
- V and Cu were key tracers of nanoadditives in the coatings.
- Exposure to spray-painting aerosols indicated hazardous potential, decreasing cell viability.
- Aerosol chemical composition had a larger impact on toxicity than total concentration.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Editor: Hai Guo

Keywords:

Personal exposure
Engineered nanoparticles
Incidental nanoparticles
Ports
Harbours
Air quality
Occupational exposure
Environmental release
Oxidative potential
Health impacts
Source apportionment

ABSTRACT

Ship refit and repair operations in shipyards generate aerosol emissions with high potential for environmental impacts. Metal-bearing nano-, fine and coarse particles are incidentally formed and can be released to indoor and ambient air and the aquatic environment. This work aimed to further the understanding of these impacts by characterising particle size-resolved chemical composition (15 nm – 10 µm), organophosphate esters (OPEs) content (e.g., plasticisers) and cytotoxic and genotoxic potential. Results showed that nanoparticle emissions (20–110 nm) took place in bursts, coinciding with the use of mechanical abraders and spray-painting guns. Tracers of these activities were Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Rb, Nb, and Cs. Key components were V and Cu, probably sourcing from nanoadditives in the coatings. Abrasion of coatings also emitted OPEs, especially from old paints. Toxicity assessments consistently evidenced hazardous potential for the different endpoints assessed, for a number of samples. Exposures to spray-painting aerosols were linked with reduced cell viability (cytotoxicity), significant generation of reactive oxygen species (ROS), and increases in micronuclei frequency (genotoxicity). Even though spray-painting did not contribute significantly to aerosol mass or number concentrations, it was a major driver of potential health effects. Results suggest that aerosol chemical composition (e.g., content in nano-sized Cu or V) may have a larger impact on toxicity than aerosol concentration. While direct human exposures may be prevented using personal and collective protective equipment and environmental release can be minimised by enclosures and filtration systems, impacts on ambient air and the aquatic environment cannot be fully prevented. The continued use of good practices (exhaust, dilution, general ventilation systems, PPE,

* Corresponding author.

E-mail address: maria.lopez@idaea.csic.es (M. López).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163072>

Received 17 October 2022; Received in revised form 8 March 2023; Accepted 22 March 2023

Available online 28 March 2023

0048-9697/© 2023 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

already in place) is encouraged to reduce inhalation exposures inside the tents. Understanding the size-resolved chemical and toxicological properties of aerosols is key to reducing human health and environmental impacts of ship refit operations in shipyards.

1. Introduction

Engineered nanoparticles (ENPs) have been used as nanoadditives in coatings, especially in the maritime industry, for years now (Clar et al., 2018; Göhler et al., 2010; Turner, 2010). This type of particles is released to indoor and ambient air during ship refit and repair activities in harbour areas, impacting human and environmental health (Bressot et al., 2018; López et al., 2021; Miller et al., 2020). In addition to engineered NPs, incidental NPs (particles <100 nm, formed and released unintentionally during high-energy activities; (Viana et al., 2017; Viitanen et al., 2017) are also generated in shipyards during activities such as spray-painting and mechanical abrasion of surface coatings and top coats (López et al., 2021), posing potential health and environmental hazards (Azarmi et al., 2014; Darut et al., 2021). This combination of engineered and incidental NP release is characteristic of industrial activities carried out in indoor and ambient air, in a number of industrial sectors. Examples can be found in the ceramic sector (Salmatoniadis et al., 2018) but also in metallurgy (Weitkamp et al., 2005), the automotive industry (Evans et al., 2008), pigment manufacture and application (Koponen et al., 2015), and additive manufacturing (Dobrzyńska et al., 2021a). The latter (3D printing) is especially interesting given the diversity of materials used as input for the printing process, despite the relatively low temperatures reached (<200 °C), which have been seen to generate significant ultrafine particle emissions (<100 nm; (Dobrzyńska et al., 2021a; Sittichompoo et al., 2020)).

The majority of the studies available in the literature share the methodological approach, based on (a) screening of the work environment under study, (b) identification of nanoparticle (engineered and/or incidental) sources, and (c) characterisation of the emissions, typically in terms of real-time particle mass and number concentrations (Fonseca et al., 2018; Lionetto et al., 2021; Simonetti, 2021; Sonego et al., 2022). Particle size distribution and morphology (using electron microscopy) are occasionally also reported. Even though these parameters are an essential first step to understanding human exposure impacts and environmental release, they are insufficient to characterize the underlying mechanisms governing particle toxicity and human health impacts (Liu et al., 2017; Naha et al., 2018; Prajitha et al., 2019; Solano et al., 2021). Particle chemical composition, especially for the ultrafine and nano-sized fractions, is a key driver: particle cytotoxicity has been linked with metals such as Zn, Cu, Ti, especially in nanoparticles (Ivask et al., 2010; Mos et al., 2017; Solano et al., 2021; Zheng and Yao, 2017). However, this is not frequently reported due to the complexity linked to nanoparticle sampling and chemical characterisation, especially in real-world settings. Studies reporting size-resolved chemical composition of ultrafine particles frequently refer to laboratory conditions (as opposed to real-world scenarios, e.g. (Zou et al., 2022)). As regards particle toxicity, different cellular and acellular methods are reported in the literature and comparability across methods remains a challenge (Bessa et al., 2021; Lionetto et al., 2021; Pérez-Albaladejo et al., 2017).

Other emerging contaminants of interest in industrial settings are organophosphate esters (OPEs), high-production-volume chemicals widely used in a variety of industries including plastics, foams, and paints and used as plasticizers, flame retardants, and stabilizers for antifoaming, among other uses (Mizouchi et al., 2015). The effects of exposure to OPEs are poorly understood, although some of these compounds, such as tri-n-butyl phosphate (TNBP) and tris(phenyl) phosphate (TPHP), are known to cause developmental neurotoxicity and to have endocrine, carcinogenic and adverse reproductive effects in animals (Bruchajzer et al., 2015; van der Veen and de Boer, 2012a). Moreover, chlorinated OPEs such as tris (chloroethyl) phosphate (TCEP), tris (chloroisopropyl) phosphate (TCIPP)

and (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP), are suspected carcinogens (van der Veen and de Boer, 2012b).

In this framework, the present study aimed to go beyond the state of the art by characterising the size-resolved chemical composition of incidental NPs, fine and coarse aerosols (15 nm to 10 µm) in indoor air, in a high particle concentration scenario. Building on a previous study in the Mallorca harbour (López et al., 2021), this work aimed to deepen the understanding of the toxicological responses reported in that work by characterising the metal tracers and organic species governing nanoparticle composition. Subsequently, particle cytotoxicity and generation of reactive oxygen species (ROS) were determined by means of in vitro assessments. The specific objectives of this work were (i) to analyse particle chemical composition as a function of size distribution, across the range 15 nm - 10 µm, and (ii) to assess particle toxicity in terms of human health and potential environmental hazards. The results obtained may prove useful for the industry, specifically in support of the design of specific and targeted mitigation measures for this sector.

2. Materials and methods

2.1. Emission scenarios

Particle emissions were monitored and sampled inside a refit and repair tent in the shipyard in Mallorca's recreational harbour (Spain). The purpose of carrying out these operations in tents is two-fold: (i) minimising particle release to ambient air, and (ii) avoiding contamination of the coatings of nearby vessels undergoing repair operations, which would entail defects on the surface (and subsequent major economic damage). The recreational port of Mallorca hosts the largest number of repair and refit activities across European harbours (Balears, 2021). Previous works (López et al., 2021) evidenced the release of high ultrafine, fine and coarse particle concentrations as a result of the activities in this shipyard, indicating it may be a representative case study for the purpose of the present work. During the experimental campaign, abrasion of primer and top-coat paints was carried out with mechanical abraders (orbital sanders with sanding grain 3MP180, 3MP320, 3MP400). The coatings applied and removed were primer and top-coat paints: D3001 545 Epoxy primer, Snow White #715338, AWLCAT #2 Spray converter, and T0001 Fast evaporation reducer.

Aerosol monitoring took place over the course of 3 days in March 2021, during representative work shifts for this type of industry (6-h work shifts). The main activities carried out were mechanic abrasion of primer and top coats, and spray painting, on the 3 different decks of the vessel being serviced. Between 6 and 8 workers operated simultaneously on each of the decks. The tent was structured with 4 floors (Fig. 1), three of which had 2 exhaust fans/floor for mechanical ventilation. The mechanical ventilation system consisted of two external air inlets and six outlet fans, with exhaust extraction systems focused on dust reduction and dilution ventilation in order to avoid explosive atmospheres (<10 % of the lower explosivity limit, LEL, of the coating mixes). The filters used were a sequence of coarse (G3, equivalent to ePM10), F7 (ePM1 50 % according ISO 16890; (EUROVENT, 2017) and active carbon (for Volatile Organic Compounds (VOCs)) filters. Further details of the dimensions and characteristics of the tent and ventilation system cannot be reported to maintain confidentiality of the vessel and operation.

While the aerosol monitoring instrumentation was deployed on the second deck of the ship, all of the decks were open and communicated with each other, ensuring representativeness of the data collected. Two sampling points (P1 and P2) were set up, to capture particle emissions as the operators moved across the decks. It should be noted that the different activities

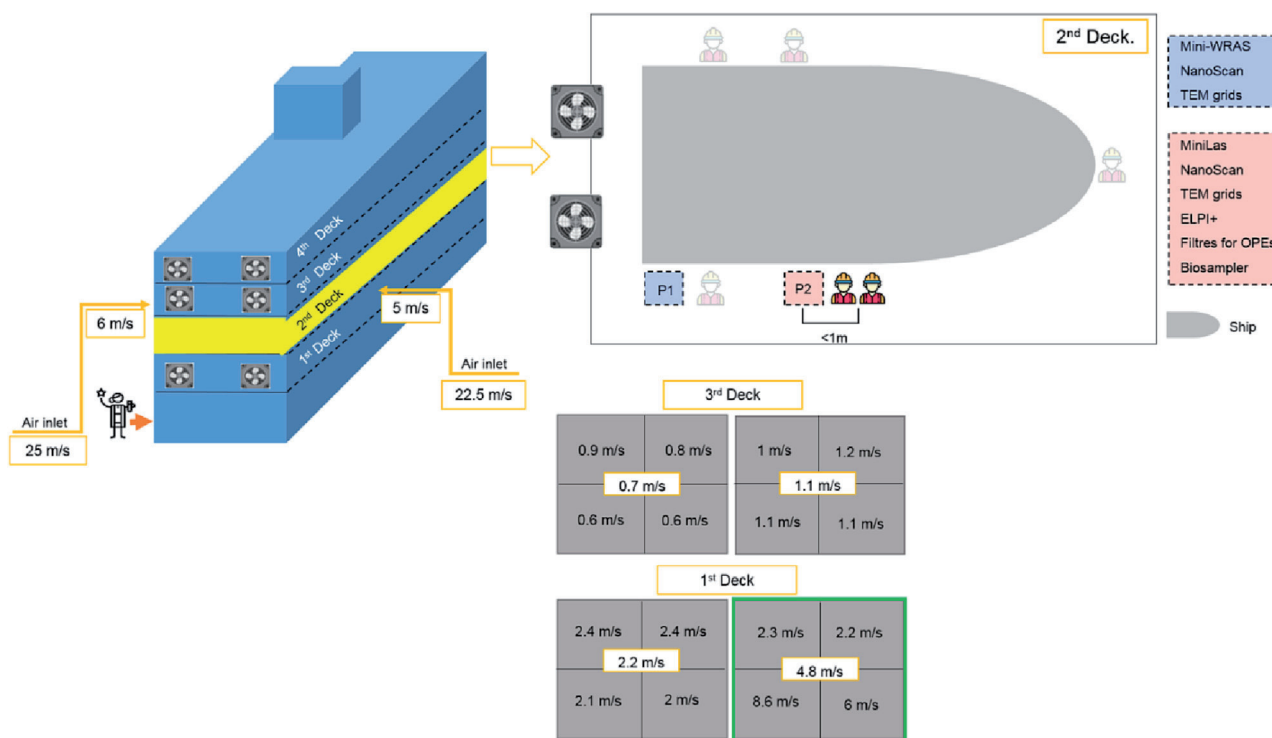


Fig. 1. Schematic view of the tent enclosing the vessel undergoing refit/repair operations, including the location of the monitoring points P1 and P2 and the instruments deployed in each of them. Two instruments were deployed in different locations depending on the activity to be studied: Biosampler and TEM grids. The workers highlighted in black indicate permanent work positions, while those highlighted in grey indicate moving positions. The green box around one of the extraction systems indicates the standard conditions.

(e.g., mechanical abrasion and spray-painting) took place inside the tent on various sections of the different decks at different points in time, resulting in an overall mix of aerosol emissions throughout the day. The activities were kept separate following the occupational health and safety regulations regarding incompatible activities.

2.2. Online aerosol instrumentation

Particle mass (PM_{10} , $PM_{2.5}$) and number (N) concentrations, and size distribution, were monitored at both locations (P1, P2) with online instrumentation. Particulate matter (PM_x) concentrations were recorded using a GRIMM Mini Laser Aerosol Spectrometer MiniLAS 11-R (0.25–32 μm in 31 channels, 6 s time resolution; P2) and a GRIMM Mini Wide Range Aerosol Spectrometer Mini-WRAS (10 nm - 35 μm across 41 channels, 1 min time resolution; P1). The particle mass monitors MiniLAS and Mini-WRAS were also intercompared at an urban background location during a 1-week period, showing good comparability ($R^2 > 0.83$ for $PM_{2.5}$). Particle number concentrations were recorded with a portable spectrometer NanoScan SMPS (TSI Model 3910), which monitored particles in the range 10–420 nm in 13 channels and with a 1 min time resolution. Two units of this instrument were available and intercompared prior to deployment in P1 and P2. The uncertainties of these instruments were recently evaluated (Ahlawat et al., 2022).

2.3. Aerosol sampling instrumentation and characterisation techniques

An Electrical Low-Pressure Impactor (ELPI+) was used for size-resolved aerosol sampling in the range 15 nm–10 μm , in 14 size fractions by cascade impaction and for sampling periods representative of full work shifts (6 h). It was deployed in P2 at all times, as only one unit of this instrument was available. Particles were collected on pre-weighed polycarbonate substrates (25 mm in diameter) which were subsequently weighed for gravimetric mass determination. The size-resolved aerosol chemical composition was characterised by means of acid digestion of the substrates

(Querol et al., 2001) and determination of major and trace elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ICP-MS and Atomic Emission Spectroscopy Inductively Coupled Plasma ICP-AS.

$PM_{2.5}$ aerosols were collected on quartz fibre substrates using Personal Modular impactors (PEM-SKC) connected to SKC Leland pumps (9 lpm) in P2, also for full work shifts (6 h). On these filters, organophosphate esters (OPEs) were analysed. During sample processing, all plastic material was avoided to reduce any potential contamination and minimise blank signals. Filters were spiked with 20 μL of internal standard solution at 1 ng/ μL . Two ultrasonic extractions were carried during 15 min each, after which extracts were combined and filtered using glass wool. The extracts were evaporated to dryness and reconstituted into 500 μL of methanol. Online sample purification and analysis were performed with a Thermo Scientific TurboFlow™ system, combining TurboFlow™ purification with liquid chromatography separation and tandem mass spectrometry detection with a triple quadrupole. Quantification was carried out by isotopic dilution method based on the use of labelled OPE standards attachment in the supporting information section. (Giulivo et al., 2016). Further details about the OPE methodology can be found in Supporting Information. Estimated daily intake through inhalation ($EDI_{inhalation}$) was calculated as described in Supporting Information (including Tables S3-S5). Only compounds with an oral reference dose (RfD) or oral cancer slope factor (SFO) were considered (10 compounds in total). RfD and SFO values were obtained from USEPA, 2019, (Chen et al., 2020), (Li et al., 2018) and (He et al., 2018). $EDI_{inhalation}$ values in this study ranged between 15.7 and 895 ng/kg body weight (bw)//day, with a mean of 199 ng/kg bw/day (Table S2). Applying RfD and SFO factors to the $EDI_{inhalation}$ the risk was calculated. For non-carcinogenic risk (non-CR), calculated dividing the $EDI_{inhalation}$ by the RfD, values >1 indicate non-carcinogenic risk. Carcinogenic risk (CR) is calculated multiplying $EDI_{inhalation}$ for the SFO and 10^{-6} , and risk exists when the calculated value is $>1 \times 10^{-6}$. Calculated risk values for mean, minimum and maximum concentrations are summarised in Table S2.

Particles were also collected on gold (Au) grids (Quantifolil®, 1 μm diameter holes – 4 μm separation, 200 mesh) for morphological and chemical

single-particle characterisation. Samples were analysed by Transmission Electron Microscopy (TEM) on a J2100 TEM microscope coupled with an energy-dispersive X-ray (EDX). Three samples were collected each from P1 and P2, respectively.

Toxicity assessments were carried out on PM₂ (<2 µm) aerosol samples collected using an SKC BioSampler connected to a BioLite+ sonic flow pump (12.5 L/min). The Biosampler was located mostly in P2, even though it was moved to other locations when specific activities took place (e.g., spray-painting). Sample collection time was 30 min (resulting in a total volume of 0.38 m³ of air per sample), aiming to minimise potential biological contamination due to long exposure times. Particles were collected in 20 mL Dulbecco's modified Eagle (DMEM; Sigma, Steinheim, Germany) cell-culture medium. The collected samples were equivalent to 0.019 m³ per mL of DMEM (m³ eqAir/mL). Directly after sampling, samples were frozen in dry ice (2 °C) and stored in the freezer (-20 °C). In vitro cell viability and oxidative stress generation were assessed using commercial A549 lung cell lines, following a modified version of the protocol described in (López et al., 2022a). Cells were seeded in 96-well plates (Nunc; Roskilde, Denmark) at a cell density of 50,000 cells/well in 200 µL of culture medium. Cells were allowed to attach for 24 h, then were exposed for 48 h to 100 µL of sample (exposure medium containing aerosols). To estimate the metabolic activity and membrane impairment, Alamar Blue (AB, Thermo Scientific™) and 5-carboxyfluorescein diacetate acetoxyethyl ester (CFDA-AM Molecular Probes, Invitrogen, Spain) were used. Fluorescence was read in the plates using a Tecan Infinite M Plex plate reader. For assessing the generation of reactive oxygen species (ROS), cells were incubated with a solution of 20 µM H2DCF-DA (2',7'-dichlorodihydrofluorescein diacetate) diluted in DPBS (Dulbecco's Phosphate Buffered Saline) (1:10) and supplemented with 10 mM glucose (DPBS-Glu) for 30 min. The cells were then washed and exposed to contaminated culture medium and the fluorescence of oxidised H2DCF measured 15, 30, 60 and 120 min after exposure. Known limitations of aerosol collection in liquid suspension are (a) dissolution of the soluble particle fraction in the sampling medium, and (b) lower collection efficiency as a function of particle hygroscopicity and particle size (Kim et al., 2001; Salmatouidis et al., 2020). In this work, dissolution of certain chemical species in the cell-culture medium were not expected to hinder the assessment of cell viability, given that cells remain exposed to the potentially toxic metals even if in dissolution. Regarding the aerosol fraction collected, in this work the toxicity assessments focus on <2 µm aerosols given that the specific discrimination of ultrafine particles could not be ensured by the instrument design. It should be noted, however, that a decoupling between the monitoring and chemical characterisation results and the toxicological outcomes cannot be fully discarded with the current experimental design. Direct exposure experiments have proven to avoid this kind of sampling biases (Gualtieri et al., 2018).

2.4. Statistical data analysis

Different methods were applied to the online and offline data to assess statistically significant differences between scenarios and samples. For the online data, measured particle concentration increases were considered statistically significant based on the NanoGEM approach (Asbach et al., 2017), which defines that measured concentrations are significant if they exceed background concentrations plus 3 times the standard deviation of the background concentration. While this approach was proposed and validated for nanoparticle number concentrations, (Ribalta et al., 2019) validated it as well for particle mass concentrations. For the toxicity assessments, Q-Q percentile plots and Kolmogorov-Smirnov normality tests were performed. Since the normal distribution of the data was not met, statistical differences between exposed and control cells in the cytotoxicity and ROS assays were analysed by the non-parametric Kruskal-Wallis with Dunn's multiple comparison tests by using Graph Pad Prisma 5. Level of significance was set at $p < 0.05$.

3. Results and discussion

3.1. Ventilation system

Particulate matter concentrations were influenced by the ventilation system inside the tent (Fig. 1), as expected. To assess this influence, the air-flow through the filters was measured at <0.2 m distance (inside) from the ventilation grids and at 4 points on each grid, using a handheld anemometer. In addition to testing the standard conditions (Fig. 1, green box, 1st deck), the influence of filter saturation was evaluated on 3 additional grids on decks 1 and 3 (Fig. 1) by artificially avoiding filter renovation during a short testing period. Results showed major differences in air speed across the surface of the grids, which spanned between 0.6 and 8.6 m/s. These results suggest that the efficiency of the ventilation systems is a highly relevant variable in this scenario, which depends on the dust saturation of the filters on each grid (i.e., filter renovation) as well as on failures in filter adjustment. It should be highlighted that, for practical reasons, the tent was not airtight (e.g., openings were needed to ensure access for crew and workers), hence it was not possible to quantitatively estimate the particulate removal efficiency of the filtration system, and furthermore a significant fraction of the emissions generated inside the tent had the potential to impact ambient air in the port area, as described in a previous work (López et al., 2021).

3.2. Particle mass and number concentrations

Particle number and mass concentrations were monitored during the morning and afternoon activities, with a lunch break which was considered representative of indoor background concentrations (Table 1). Particle mass concentrations are reported using aerosol metrics (PM₁₀, PM_{2.5}) as well as occupational exposure size fractions (inhalable, respirable). Results in Table 1 are the average between sampling locations P1 and P2, while they are disaggregated by location and activity in Table 2.

Mean PM_{2.5} concentrations across the full shift ranged between 100 and 277 µg/m³ (± 110–434 standard deviation; StDev; Table 1), while PM₁₀ levels were higher (867–3342 µg/m³ ± 871–4069). The inhalable and respirable fractions were 4389–10,915 (± 6207–16,296) and 268–958 µg/m³ (± 277–1008), respectively. For all of the size fractions monitored, concentrations were tested for significance following the NanoGEM (Asbach et al., 2017) and (Ribalta et al., 2019) approaches (see Section 2.4). As shown in Table 1, the ratio between monitored concentrations and the calculated background + 3*standard deviation ranged between 1.2 and 1.4 for all of the particle mass size fractions, thus concluding on the statistical significance of these particle mass measured concentrations. These concentrations were of a similar order of magnitude while slightly higher than in previous works in the same recreational harbour (respirable fraction = 114–786 µg/m³; López et al., 2021), which may be due to the differences in tasks (e.g., the surface of the vessel being treated, or the treatments being applied) carried out. Similar concentrations of respirable particles were also reported for other industrial settings: a manufacturing industry where abrasion activities are carried out in California (132 µg/m³; Masri et al., 2022), a secondary aluminium smelter in Taiwan (226–508 µg/m³; Kuo et al., 2007), and an e-waste recycling plant in Spain (210 µg/m³; López et al., 2022b).

Particle number concentrations, on the other hand, were not considered especially high, ranging between 12*10³ and 19*10³/cm³ (± 5*10³–19*10³) as mean concentrations across the shift and reaching 5-min peaks up to 133*10³/cm³. The analysis in Table 1 shows that they were not statistically relevant based on the NanoGEM approach even though the ratios were close to 1 (0.8–0.9). These concentrations were one order of magnitude lower than those recorded during the previous study (6.4*10⁴–8.4*10⁴/cm³; López et al., 2021), suggesting that incidental and engineered nanoparticle emissions were lower during this experimental campaign because of the different activities carried out and/or that nanoparticle removal mechanisms were more effective in this setting. Particle diameters monitored with the particle sizers ranged on average

Table 1

Aerosol concentrations (mean, maximum, minimum, standard deviation (StDev.)) for the different particle mass and number fractions monitored, including mean particle diameter (Dp). Concentrations reported during the work shift and the break periods (background, BG). *NanoGEM ratio: ratio between measured concentrations and the sum of background concentrations + 3*standard deviation of the background (Asbach et al., 2017). Ratios <1 indicate statistical significance of the measured concentrations, and are highlighted with *.

		Inhalable (µg/m³)	PM10 (µg/m³)	Respirable (µg/m³)	PM2.5 (µg/m³)	N (#/cm³)	Dp (nm)
15/03/2021							
Mean	Total	4389	867	268	100	12 × 10 ³	48
	Break						
Max	Total	57,231	5278	1480	657	30 × 10 ³	68
	Break						
Min	Total	10	5	3	2	5 × 10 ³	34
	Break						
StDev.	Total	6207	871	277	110	5 × 10 ³	9
	Break						
NanoGEM ratio		–	–	–	–	–	–
Activities	Sanding (P320-P400); P180 manual sanding; electric sander with hoover; electric sander with integrated bag; assembly of scaffolding.						
16/03/2021							
Mean	Total	10,915	3342	958	277	19 × 10 ³	52
	Break	1078	349	96	32	16 × 10 ³	51
Max	Total	205,630	16,551	4630	2142	133 × 10 ³	81
	Break	12,438	4675	1300	409	20 × 10 ³	57
Min	Total	8	8	5	3	5 × 10 ³	37
	Break	8	8	5	3	10 × 10 ³	46
StDev.	Total	14,708	2741	778	239	19 × 10 ³	8
	Break	2402	810	221	67	3 × 10 ³	3
NanoGEM ratio		1.3*	1.2*	1.3*	1.2*	0.8	
Activities	Sanding of top coat (P320-P400); P180 manual sanding only in the morning; electric sander with integrated bag.						
17/03/2021							
Mean	Total	5659	2331	522	163	16 × 10 ³	46
	Break	499	187	53	18	9 × 10 ³	51
Max	Total	401,446	72,059	22,444	14,087	49 × 10 ³	69
	Break	8054	2620	721	233	12 × 10 ³	64
Min	Total	3	3	3	2	5 × 10 ³	25
	Break	4	4	3	2	8 × 10 ³	48
StDev.	Total	16,296	4069	1008	434	8 × 10 ³	7
	Break	1370	478	132	41	1 × 10 ³	3
NanoGEM ratio		1.2*	1.4*	1.2*	1.2*	1.2*	
Activities	Sanding of top coat (P320-P400); electric sander with integrated bag; spray painting (G8044 imprimation white and grey coat)						

between 46 and 52 nm (±7–9; Table 1). Nanoparticle emissions took place frequently in bursts (Fig. 2), coinciding with the use of mechanical abraders and spray-painting guns, with diameters <20 nm and 30–110 nm which evidenced nanoparticle release to indoor air from these activities.

3.3. Emission scenarios

In addition to the mean concentrations per shift, different emission scenarios were identified according to the type and intensity of activities carried out (Table 2). It should be noted, as discussed above, that different activities were carried out at separate locations inside the tent at different points in time, and that the aerosol mix inside the tent limited the distinct discrimination of the particle emissions from each of them. In spite of this, two main emission scenarios are discussed: abrasive sanding of coatings, and spray-painting of primer coats. The abrasive sanding scenario was additionally divided into two subgroups: intensive sanding across the entire tent (impacting both monitoring locations), and sanding near P2. It is important to highlight that not all of the scenarios operated during the same number of hours per day, and therefore the average concentrations reported in Section 3.2 are not the direct average between the concentrations shown in Table 2. Aiming to describe the emissions from each of these

Table 2

Particle mass and number concentrations recorded during the different activities monitored: abrasive sanding and spray painting.

	Inhalable (µg/m³)	PM10 (µg/m³)	Respirable (µg/m³)	PM2.5 (µg/m³)	N (#/cm³)
Abrasive sanding					
Mean	11,060	3598	1015	393	17,487
Max	20,121	9969	2409	932	30,179
Min	1953	836	206	78	7268
StDev	6786	2988	751	275	6913
Intensive sanding all over the tent (near P1 and P2)					
Mean	18,143	6933	1587	490	18,315
Max	120,992	26,464	7040	2126	27,851
Min	1565	998	210	66	9717
StDev.	22,908	5769	1433	448	4170
Sanding (<1 m from monitoring instruments; P2)					
Mean	18,441	6597	2409	743	25,106
Max	42,351	16,032	6454	2143	33,526
Min	6096	2241	817	247	20,139
StDev.	9290	3548	1460	490	3772
Background sanding (>5 m from monitoring instruments)					
Mean	845	311	54	18	14,510
Max	2658	1011	189	59	30,882
Min	55	31	7	3	5040
StDev.	726	302	54	16	7384
Spray painting					
Mean	1313	398	126	39	10,482
Max	7802	1926	519	152	19,189
Min	7	6	5	2	5073
StDev.	1622	441	135	39	3467

sources, the parameters taken into account were the average particle mass and number concentrations, the sampling points nearest to the activity, and the intensity of the work. The results in Tables 2 and 3 show that abrasive sanding was the activity with the largest impact on fine and ultra-fine particle concentrations (393 µgPM_{2.5}/m³ and 17,487/cm³, ± 275 µgPM_{2.5}/m³ and 6913/cm³, respectively). These concentrations are consistent with the literature (Golanski et al., 2011; Martínez-Laserna et al., 2018). The three sanding scenarios assessed showed significant differences, however, with mean PM_{2.5} concentrations ranging between 18 µg/m³ and 743 µg/m³ which suggests that the intensity of the activity and the distance to the monitoring location (or the worker) may be relevant parameters controlling exposure concentrations. Other key parameters would be the distance to ventilation systems, which was shorter for P1 than for P2. The concentrations generated were statistically significant in all cases (Table 3), with ratios with respect to background concentrations as high as 11.3 and always >3.7 for particle mass concentrations. As discussed above, particle number concentrations were not statistically relevant. Particle concentrations during spraying of primer coats were significantly lower than during sanding, for fine and ultrafine particles (39 µgPM_{2.5}/m³, 10,482/cm³; Table 2). This was the only scenario where particle mass concentrations monitored were not statistically different from background concentrations. This result would suggest that spray-painting is not a major source of incidental nanoparticles in this setting. However, in spite of this, the size-resolved chemical composition and morphological characterisation of aerosol samples (see sections below) suggests the presence of nano-additives in paints. The lower impact of spray-painting activities in terms of particle mass and number concentrations was probably also linked to the lower frequency of this activity during the monitoring period.

3.4. Size-resolved chemical composition

The size-resolved chemical composition of 15 nm – 10 µm aerosols sampled inside the tent is summarised in Figs. 3 and S1, and Table S1. Results are shown as relative contributions to the sum of key tracers and major elements per impaction stage, with special focus on tracers selected based on the literature. In order to provide a reference, major and trace element

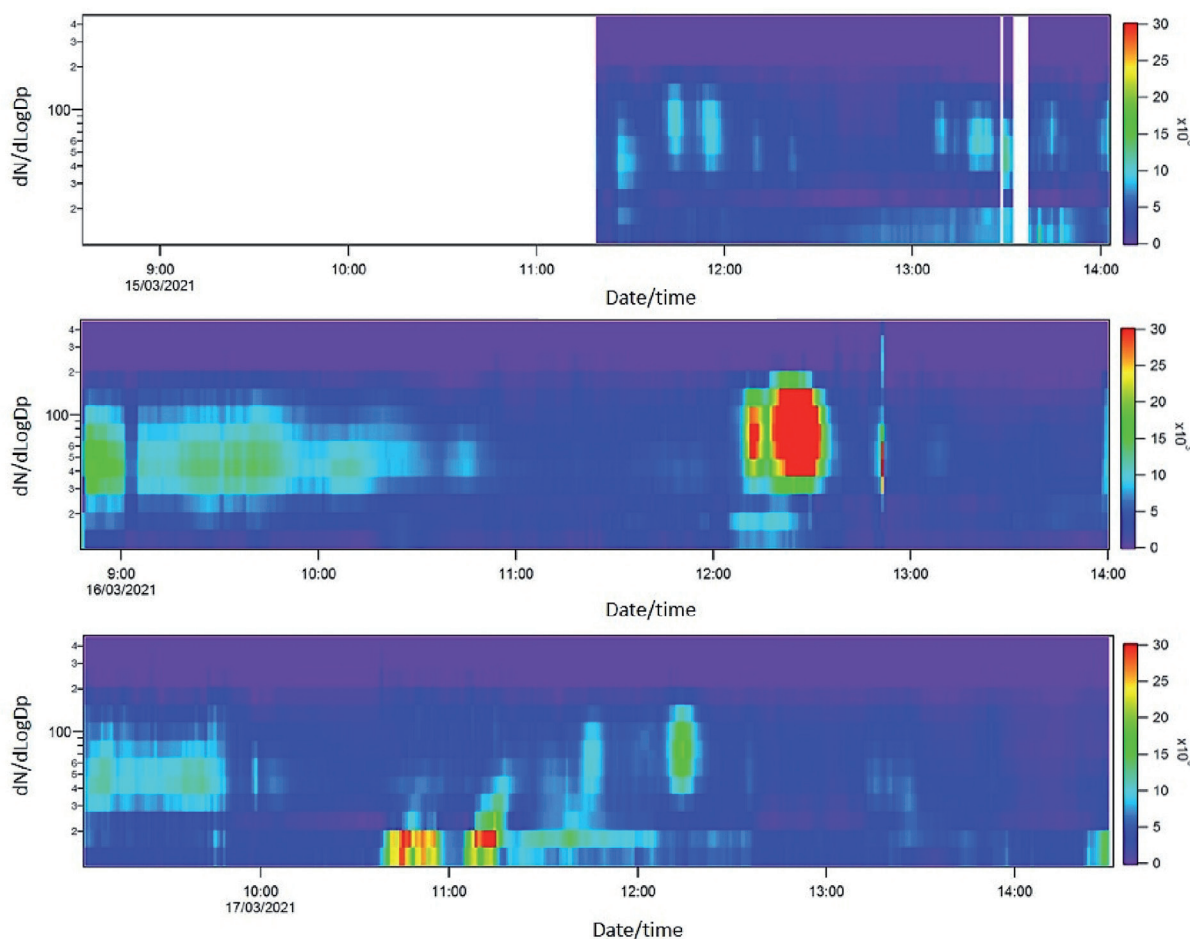


Fig. 2. Particle size distribution (range 20–420 nm) during the three monitoring days (top, middle and bottom), using NanoScan SMPS.

concentrations determined on ELPI + impaction substrates were compared with ambient air concentrations from a representative urban background location for the same study period, aiming to identify markers of the activities under study. Based on this comparison, the levels of a number of tracers stood out with concentrations (\pm standard deviations) which were orders of magnitude higher than in urban background aerosols during the same time period (Fig. 4), thus not overlapping: Cu (2523 ng/m³ on average in PM_{2.5} for the 3 sampling days, in comparison with 3–44 ng/m³ in the urban background; also in comparison with concentrations in a Cu

smelter industrial area, 1773 ng/m³; (Querol et al., 2007), Sc (2009 ng/m³ in PM_{2.5} vs. < 1 ng/m³), V (575 ng/m³ in PM_{2.5} vs. 1–22 ng/m³), Co (333 ng/m³ in PM_{2.5} vs. < 1 ng/m³), Cs (304 ng/m³ in PM_{2.5} vs. < 1 ng/m³), Ni (163 ng/m³ in PM_{2.5} vs. 1–21 ng/m³), Cr (63 ng/m³ in PM_{2.5} vs. 1–16 ng/m³), Rb (25 ng/m³) and Nb (62 ng/m³). Conversely, the concentrations of other tracers such as Sb and Ba, typical of urban environments ((Querol et al., 2007) were found in significantly lower concentrations in the study area (Fig. 4). The literature also reports the presence of the tracers of harbour emissions in primer coats and spray paints, both as components and as released to the aquatic environment during ship maintenance activities, in particular from nanoadditive-containing primers and antifouling paints (Miller et al., 2020; Pereira et al., 2018). Vanadium is a characteristic nanoadditive in paints (Chung et al., 2021; Nezhad et al., 2021), and Co was also detected in shipyards in welding activities (Lai et al., 2020) and in paints used in industry (Huang et al., 2016; Ribalta et al., 2019). Both V and Co are catalogued as toxic metals for humans and environment (Julander et al., 2014), thus highlighting the relevance of these results in terms of environmental as well as human health impacts.

Table 3

Summary of ratios calculated following the NanoGEM approach to assess statistical significance of monitored concentrations in comparison to background, according to the activities carried out in the tent. Results below 1 indicates statistical significance, and are highlighted with *.

	Inhalable ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Respirable ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N (#/cm ³)
Mean BG	845	311	54	18	14,510
StDev. BG	726	302	54	16	7384
Abrasive sanding	11,060	3598	1015	393	17,487
NanoGEM ratio	3.7*	3.0*	4.7*	6.0*	0.5
Intensive sanding all over the tent (near P1 and P2)	18,143	6933	1587	490	18,315
NanoGEM ratio	6.0*	5.7*	7.3*	7.4*	0.5
Sanding (<1 m from monitoring instruments; P2)	18,441	6597	2409	743	25,106
NanoGEM ratio	6.1*	5.4*	11.2*	11.3*	0.7
Spray painting	1313	398	126	39	10,482
NanoGEM ratio	0.4	0.3	0.6	0.6	0.3

In addition to detecting their presence in particles released during mechanical abrasion and spray painting, it was relevant to understand the particle size distribution of these markers across the full size-range sampled with ELPI +, in view of establishing links with potential health impacts. As shown in Fig. 3, tracers such as V and Co showed a common size distribution, with the highest contributions in NP sizes which decreased towards the coarser fractions. For example, on the second sampling day V was a major component of particles <30 nm, contributing with 34 % of their mass, whereas it accounted for only 1.5 % of PM_{2.5} particles. This pattern was consistent across the three sampling days. In contrast, Sc and Cs were dominant in coarser particles: for example, on the last sampling day Sc

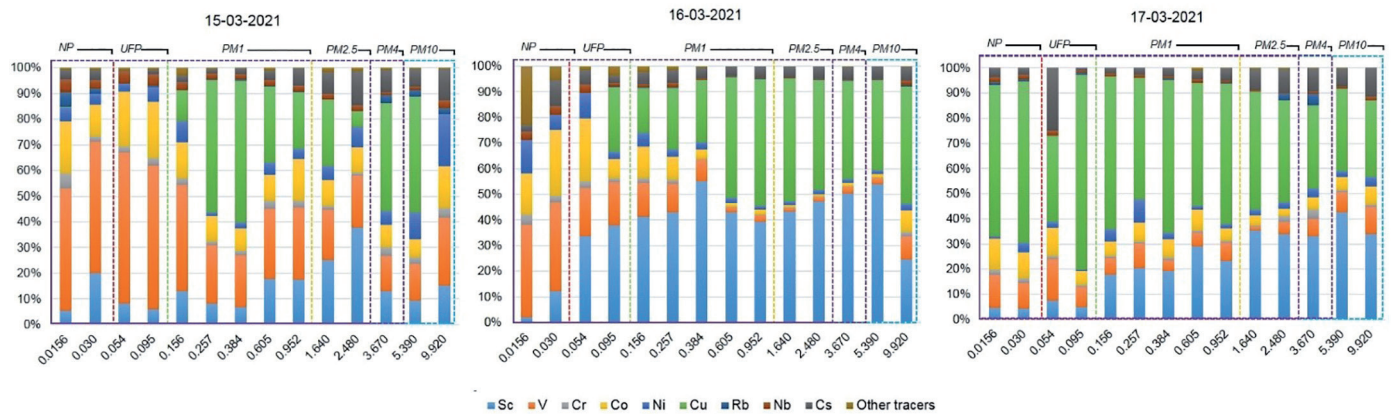


Fig. 3. Size-resolved particle chemical composition of aerosols sampled with ELPI+ (range 15 nm – 9.90 µm), across the different sampling days. Relative contributions from key tracers (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Rb, Nb, Cs, Other tracers) of the refit activities taking place (mechanical abrasion of coatings and spray painting of new primer and top coats).

accounted for <5 % of particles <30 nm whereas it was a major contributor (>30 %) of PM₁₀. Sc is used in the transportation industry in scandium-reinforced aluminium (Ahmad, 2003), which is used in structural works (e.g., the ship's hull). Cs, on the other hand, is used in the form of resins used to provide strength and stiffness to glass fibres (Fiskum et al., 2020). The presence of these two tracers could indicate that part of the underlying layers of the vessel may potentially have been affected by the sanding activities. As in the case of V and Co, the pattern observed for Sc and Cs was common across all of the sampling days, suggesting that they were emitted by the main activity carried out throughout the entire monitoring period (i.e., mechanical sanding).

Conversely, the case of Cu suggests a link to the spray-painting activities instead of only to paint removal through sanding, due to the different size distributions observed on different days. The particle size distribution of Cu aerosols followed the same trend on the first and second sampling days, increasing with increasing particle diameter (e.g., Cu was mostly undetectable in particles <156 nm, and accounted for 25 % of 256 nm particles vs. 49 % of PM₁, on 16/03/2021). Thus, it might be concluded that, similarly to Sc and Cs, Cu was a tracer of fine particle emissions originating from mechanical abrasion of coatings which were being removed, with a relatively small contribution in terms of nanoparticles. However, on the last sampling day when new coatings were applied via spray-painting, the size distribution of the metal tracers was significantly dominated by Cu-aerosols in the smallest size fractions (up to 64 % of 30 nm particles, 77 % of 95 nm particles, and decreasing to 30 % of PM₁₀). These results indicate the release of Cu-bearing nanoparticles in addition to the fine and coarse Cu aerosols detected during the previous days. The presence of Cu

in coarser aerosols could be linked to (a) the older coatings being removed probably did not contain nanoadditives, and/or (b) even if the older coatings originally contained nano-Cu, it would be released as coarser particles during abrasion.

Finally, major aerosol components did not follow clear patterns in terms of size distribution as observed for trace elements. The variability across different days was also high, probably due to the fact that major elements originated mostly from re-suspension of deposited dust, which was highly variable in composition and load. Even though the decks were routinely vacuumed it was inevitable that dust would accumulate and mix across days. The size distribution of coarse elements during each sampling day is shown in Fig. S1 in Supporting Information, as an example. A comparison between urban background and harbour concentrations, for major components, is shown in Fig. S2.

3.5. Plasticisers and organics in PM_{2.5}

OPE concentrations were also determined on PM_{2.5} filters (Table 4). Thirteen out of the 18 OPEs tested were detected in all of the sampling days and points (whereas 5 were not detected: bis(4-isopropylphenyl) phenyl phosphate (B4IPPPP), isodecyl diphenyl phosphate (IDPP), tris(2-isopropylphenyl) phosphate (IPPP), trihexyl phosphate (THP) and tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP)). ΣOPE concentration levels ranged between 317 and 20,097 ng/m³, with an average of 1720 ng/m³. The highest OPE concentration levels detected during these activities are higher than levels detected in other industrial activities such as e-waste dismantling facilities, where levels varied between 16.8 and 1400 ng/m³ (Balasch et al., 2022); (Gravel et al., 2019); (Nguyen et al., 2019). The second sampling day showed the highest concentrations, especially P2 where OPEs levels were 7–63 times higher than the rest of samples. This result might be related with the mechanical abrasion of old coatings. Mechanical abrasion facilitates the emission of OPEs present in the old material, as this activity increases particle emission of paint particles which can potentially contain OPEs. The OPE concentrations detected inside the tent may be considered high when compared to other studies available in the literature: 53–110 ng/m³ in an e-waste dismantling facility (Balasch et al., 2022), 1.6–202 ng/m³ in the platforms of subway stations (Olivero-Verbel et al., 2021), or 13–144 ng/m³ in homes, up to 408 ng/m³ in offices, and 29–419 ng/m³ in schools (Esplugas et al., 2022a). OPE concentrations were only higher in certain individual cases in the (Esplugas et al., 2022b) study, thus highlighting abrasion and spray-painting activities as emission hotspots for OPEs in indoor environments.

The contribution from specific OPEs varied across sampling days and areas. The first and third days showed relatively similar OPE contributions, where 4-isopropyl diphenyl phosphate (4IPDPPP) (21 and 14 % for day 1 and 3) and TDCIPP (13 and 14 %) showed the highest contributions to total OPE concentrations. On day 2 the largest contributors were triphenyl

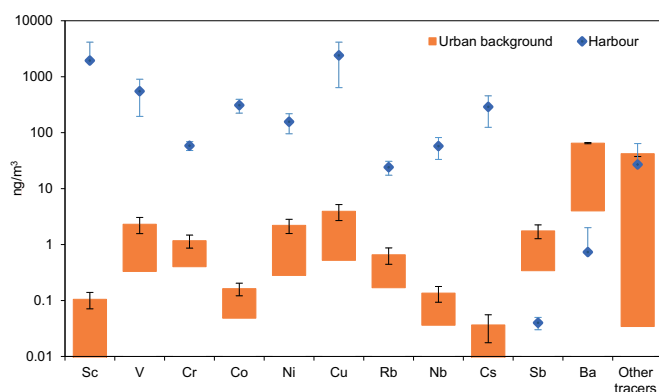


Fig. 4. Mean concentrations (ng/m³) of key tracer elements (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Rb, Nb, Cs) and typical tracers of urban background aerosols (Sb, Ba) recorded inside the tent during the sampling period in comparison with typical urban background aerosol concentrations during the same time period.

Table 4

OPE concentration levels (expressed in ng/m^3) in $\text{PM}_{2.5}$ samples. “nd” stands for not detected. Triethyl phosphate (TEP), Tris(chloroethyl) phosphate (TCEP), Triphenylphosphine oxide (TPPO), Tris(chloroisopropyl) phosphate (TCIPP), Tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP), Triphenyl phosphate (TPHP), Tri-n-butyl phosphate (TNBP), Diphenylcresyl phosphate (DCP), Tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP), 2-isopropylphenyl diphenyl phosphate (2IPDPDP), 4-isopropylphenyl diphenyl phosphate (4IPDPDP), Tricresyl phosphate (TMCP), 2-ethylhexyldiphenyl phosphate (EHDPP), Bis(4-isopropylphenyl) phenyl phosphate (B4IPPPP), Isodecyldiphenyl phosphate (IDPP), Tris(2-isopropylphenyl) phosphate (T2IPPP), Trihexyl phosphate (THP), Tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP).

Compound	15/03/2021		16/03/2021		17/03/2021	
	P1	P2	P1	P2	P1	P2
TEP ¹	40.1	105	256	2231	64.2	33.0
TCEP*	11.5	1.43	19.8	229	nd ²	1.49
TPPO	72.2	20.3	58.3	29.2	6.06	60.7
TCIPP	147	169	48.7	47.7	51.5	66.4
TDCIPP*	413	21.0	370	683	40.0	83.1
TPHP*	260	102	338	8266	22.9	51.2
TNBP*	68.9	256	78.8	746	30.7	81.8
DCP	241	93.9	140	751	16.6	38.3
TBOEP*	8.72	4.52	20.2	66.2	2.89	2.01
2IPDPDP	276	84.7	792	5145	17.7	40.8
4IPDPDP	528	183	147	1549	41.4	88.5
TMCP	27.9	14.4	35.3	29.0	2.64	8.30
EHDPP	190	99.9	290	326	20.0	41.3
B4IPPPP	nd	nd	nd	nd	nd	nd
IDPP	nd	nd	nd	nd	nd	nd
T2IPPP	nd	nd	nd	nd	nd	nd
THP	nd	nd	nd	nd	nd	nd
TEHP*	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣOPFRs	2284	1157	2592	20,097	317	597

¹ Compounds with an “*” are those which have their own internal standard.

phosphate (TPHP) (38 %) and 4-isopropyl diphenyl phosphate (2IPDPDP) (26 %). The reason of this variation in concentration levels as well as the variation of OPEs contribution is probably due to the different activities that were performed each day and the different location of both sampling points, as different activities took place inside the tent. For example,

TPHP is used for lacquers and varnishes, which are used for painting and can be released during mechanical abrasion (Mendelsohn et al., 2016). Other compounds do not have detailed specific applications, but generally they are used as flame retardants and plasticisers. Based on the measured OPE concentrations, exposure to OPEs via $\text{PM}_{2.5}$ inhalation during work shifts was assessed. It should be considered that dust ingestion or dermal contact are also other sources of exposure, which were not taken into account in the present study. The risk values obtained were lower although close to the risk threshold. Taking a look to the highest risk case, levels were 8 times lower for non-CR and 1.25 times for CR. These values are relevant given that this risk refers to 6-h exposures and only via inhalation (without taking dermal or ingestion exposures into account). If instead of considering the worst-case mean concentrations are considered, the non-CR was 26 times lower than the threshold, and CR 5 times lower. As a result, the continued use of the PPE already in place during these activities is highly recommended to reduce OPE exposures though inhalation, decreasing non-CR and CR.

3.6. Identification of engineered nanoparticles (ENPs) in organic coatings

The presence of ultrafine particles, incidentally released and engineered, was confirmed by electron microscopy (TEM). Particle sizes observed by TEM ranged between 20 nm and 1 μm , with tracers of coatings such as Cu (Fig. 5a) and overall tracers of the abrasion activities such as Ti, P, Zn, Si and Mg (Fig. 5b). These results are consistent with the ones from ICP-MS on filter samples, as tracers such as Cu and Mg were significant contributors to ultrafine and fine aerosol mass concentrations (Figs. 3 and S1). Furthermore, other tracers such as Ti were observed in nanoparticles <200 nm in size (Fig. 5) and detected by ICP-MS even if they were not major contributors to mass concentrations due to their low particle size (up to 4.2 ng/m^3 on sampling day 2; Table S1 in Supporting Information). The presence of engineered nanoparticles (identified by their highly regular morphology; (López et al., 2021) was not as frequent as during the previous study in the same harbour, even though they were also detected. This is probably due to the application of different kinds of coatings on different vessels. On this occasion, however, the presence of organic coatings

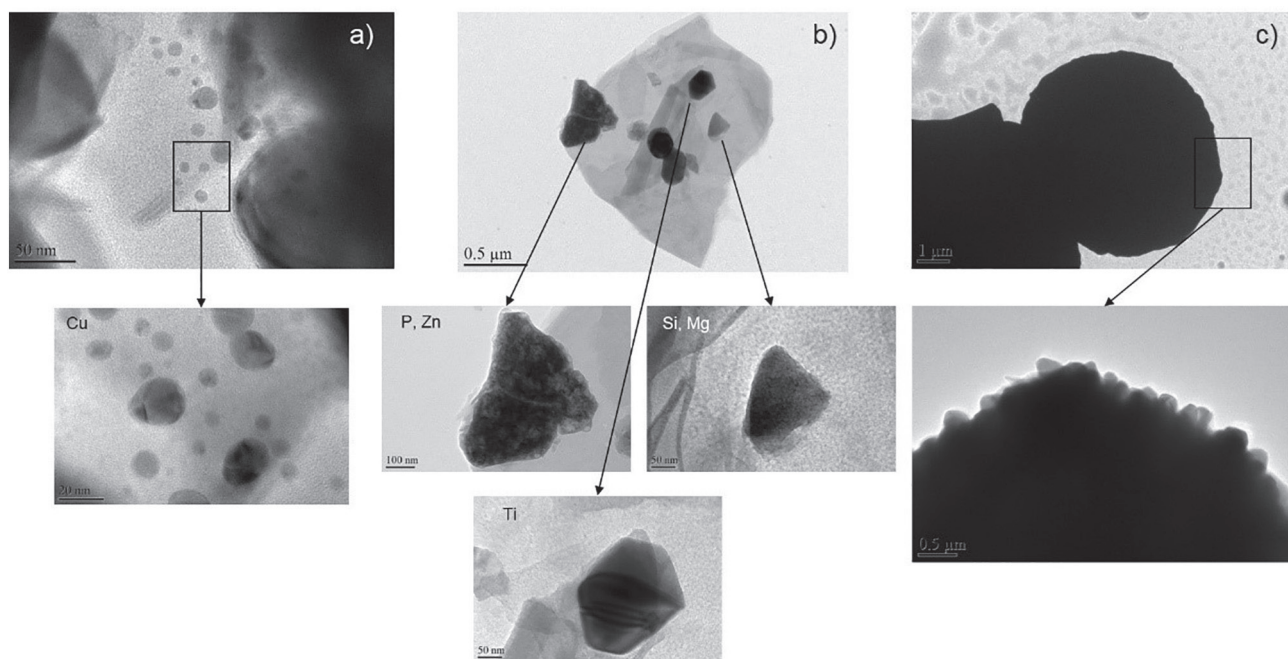


Fig. 5. Nanoparticle morphology observed by transmission electron microscopy (TEM). (a) Irregular, round-shaped nanoparticles probably originating from condensation processes and/or from direct paint emissions; (b) irregular and regular, angular nanoparticles sourcing from mechanical abrasion and/or engineered nanoadditives embedded in the coatings (e.g., nanoTiO₂); (c) micron-sized drop of fresh paint (top) which volatilised partly after impactation of the EDX beam, revealing nanoparticles in the coatings (bottom).

was clearly visible: Fig. 5c (top) shows a drop of paint collected on the sample which, when subjected to the EDX beam for characterisation, receded to show the pigment particles embedded in the coating (Fig. 5c, bottom). After the impact of the beam the particle disintegrated slightly, suggesting the presence of organics.

3.7. Toxicity assessments

The cytotoxic potential and ability to induce the generation of reactive-oxygen species (ROS) of PM₂ aerosols collected in liquid suspension was assessed on human alveolar cells A549. It should be noted that the samples collected with the Biosampler refer to PM₂ aerosols, as opposed to ultrafine or nanoparticles (<100 nm), and therefore the aerosol size fraction in this section is not directly comparable to those discussed above. A total of 14 samples (each accounting for 0.019 m³ eqAir/mL) were collected throughout the sampling period: #1-#8 (day 1), #12 (day 2) and #9-#11 and #13-#14 (day 3). Similarly to the results reported in the previous sections, the samples described in this section were considered representative of aerosol mixes sourcing from combinations of abrasive sanding emissions at different distances from the sampling location, as well as occasional spray-painting (especially on day 3). Two of the samples (#13 and #14; collected on day 3) were collected specifically targeting spray-painting and with a major impact of these emissions, given that the sampler was moved to the section of the deck which was being painted at that time. However, abrasive sanding was still concurrent with the spray-painting for samples #13 and #14, even if at distant locations inside the tent and with an expected lower impact.

The cytotoxic potential of the aerosols inside the tent in A549 human lung cells after 24 h of exposure to 0.019 m³ eqAir/mL is shown in Fig. 6. Among the tested samples, statistically significant decreases in cell viability when compared to the control were observed for all of the samples except for 4 (#1, #5, #6 and #8). For the samples with significant decreases in cell viability, the highest cytotoxicity was observed for samples #13 and #14 (cell viability below 40%), which coincided with spray-painting activities. This result was comparable to those obtained in a previous study (López et al., 2021) for a limited number of samples (4 samples), where cell viability of the raw samples decreased down to 35%. In addition, significant reductions down to 50–60% cell viability were observed for samples #2 and #3. Whereas samples #13 and #14 were clearly impacted by spray-painting emissions, with major contribution from nano-sized Cu (Fig. 3), samples #2 and #3 were representative of abrasive sanding emissions with major contributions of V in nano-sized particles. The lowest cell viability observed for samples #13 and #14 suggests that, even though aerosol concentrations in terms of particle mass and number (Table 2) were lower during spray-painting than during abrasive sanding, the chemical composition of fresh paint particles could exert larger impacts on inhalation exposure. Similar results were reported by (Lionetto et al., 2021),

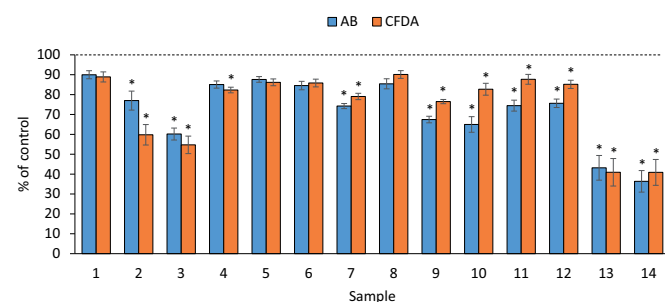


Fig. 6. Cell viability of A549 cells after 24 h exposure to liquid suspensions containing PM₂ aerosols tested at 0.019 m³ eqAir/mL. Alamar Blue (AB) indicates metabolic activity, while CFDA-AM allows the detection of changes in membrane stability. Values are expressed as mean \pm SD of three plates with six replicates per plate. The dotted line indicates the control cells (100% cell viability). *Statistically significant differences from control (p -value < 0.05).

who suggest that metals such as Cu or V, in nano-sized aerosols, could be linked to reductions in cell-viability in in-vitro tests. The cytotoxic potential of some of the metals found in fine and ultrafine particles in this study (especially, Fe), have been described in the literature (Ahamed et al., 2013; Aust et al., 2002; Valavanidis et al., 2008; Yi et al., 2014). Finally, samples #4, #7, #9, #10, #11 and #12 showed only moderate cytotoxic potential, with cell viability above 70%, whereas no significant cytotoxicity was observed for samples #1, #5, #6 and #8.

Subsequently, in order to understand the reactivity of the aerosols when in contact with human lung cells, the samples were tested for their ability to generate ROS (Bessa et al., 2020, 2021). Statistically significant differences from the control were observed for samples #3, #4, #8, #9, #10, #11, #12, #13 and #14 (Fig. 7). Samples #3 and #13 showed the highest ability to produce significant levels of ROS (up to 3.0-fold induction) in A549 cells, followed by #8, #9 and #11 (up to 2.5-fold), whereas samples #4, #12 and #14 only increased ROS (2-fold) after 180, 60 and 15 min of exposure, respectively (Fig. 7). Different patterns were observed with regard to ROS generation as a function of time: whereas ROS production increased along the exposure time for samples #3 and #4, it decreased for #12, #13 and #14. The reduction in ROS generation over time could result from a reduction in cell viability which was strongest for samples #13 and #14, but also from the fact that the cells may have overcome ROS generation with antioxidant defences. Significant ROS production indicates that these air samples contain particles or compounds able to generate cellular oxygen radicals leading to oxidative stress. Cellular macromolecules as lipids, nucleic acids and proteins can be altered through oxidation to an extent that exceeds the cell's repair capacity, leading to diverse disease processes including pulmonary and liver diseases, cancer, and ocular degenerative diseases (Remigante and Morabito, 2022).

Complementarily, the potential genotoxicity of the collected aerosols was assessed by means of the micronucleus (MN) test. Significant amounts of micronucleated cells indicate the presence of genotoxic compounds in the air samples. The methodology applied is explained in the Supplementary Information. The MN frequencies for A549 cells treated with 0.25 μ M Mitomycin C (positive control) were of 11.8 ± 0.4 %. The micronuclei frequency in culture media (negative control) was below 0.5%. Results (Table S7, Supporting Information) evidenced that only samples #3, #9 and #10 were able to significantly raise micronucleus frequency in alveolar cells (1.79 ± 0.06 %, 1.96 ± 0.29 % and 1.79 ± 0.06 %, respectively). As shown in Fig. 7, samples #3 and #9 significantly induced ROS formation, suggesting that genotoxicity could be mediated by oxidative DNA damage. There was no significant increase in the frequency of micronuclei for the other air samples. The different results obtained from the endpoints assessed (cytotoxicity, ROS generation and genotoxicity) indicates that toxicological responses are driven by different mechanisms and aerosol characteristics (e.g., aerosol chemical composition, size, concentration, etc.).

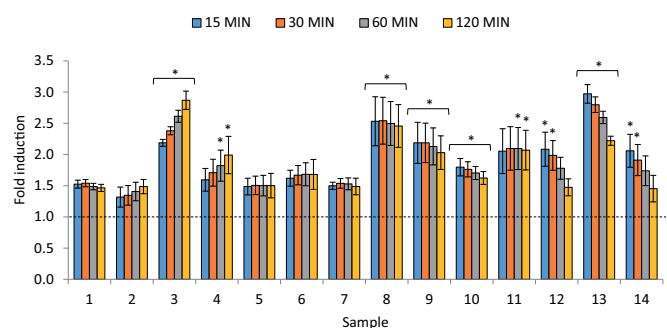


Fig. 7. ROS generation in A549 cells after 15, 30, 60 and 120 min of exposure to 0.019 m³ eqAir/mL of PM₂ aerosols. Data are expressed as fold induction as mean \pm SD of at least six replicates in three different plates assayed. Dotted line represents ROS production in control cells. *Statistically significant differences from control (p < 0.05).

4. Summary and conclusions

As evidenced in the literature (López et al., 2021), refit and repair operations in shipyards generate particle emissions with significant potential for environmental and human health impacts. Aerosols released are metal-bearing nano-, fine and coarse particles. This work aimed to further the understanding of these emissions and their environmental and health impacts by characterising their chemical composition as a function of particle size (15 nm – 10 µm), their content in organophosphate esters (OPEs, plasticisers) and their cytotoxic and genotoxic potential.

Results showed that nanoparticles (<20–110 nm) were emitted in bursts, coinciding with the use of mechanical abraders and spray-painting guns. Thus, these activities were confirmed as nanoparticle sources in this type of environment. Specific markers of these activities (such as mechanical abrasive sanding, manual sanding, spray painting, application of primer or top coats) were Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Rb, Nb and Cs, which may prove valuable for source apportionment studies. The size-resolved aerosol chemical composition facilitated the identification of key drivers of nanoparticle chemical composition, specifically V and Cu which were major nanoparticle components on specific sampling days. The results also showed that the activities studied were significant sources of OPE emissions in the PM_{2.5} fraction, with the abrasion of old paints exhibiting (unexpectedly) higher values than the spraying of fresh paints.

The toxicity assessment (cytotoxicity, ROS generation, and genotoxicity) evidenced a broad variety of biological responses: while most samples showed non-significant to moderate toxicity, certain samples (#3, #13, #14) consistently showed hazardous potential for the different endpoints assessed. Specifically, sample #13, linked to spray-painting emissions, consistently showed a strong reduction of cell viability (down to 38 %) and high induction of ROS (up to 3.0-fold), even though it did not increase micronuclei frequency. These results suggest that, even though spray painting did not contribute significantly to aerosol concentrations in terms of particle mass or number, it seemed to be a driver of potential health effects. This was most probably linked to the characteristic metal content (mainly, Cu) of this sample, specifically in the nanoparticle size fraction. This implies that chemical composition was a more relevant parameter than concentration (in terms of particle mass or number) as regards hazardous potential of these aerosols. Finally, the non-cancer risk based on OPE concentrations was 26 times lower than the threshold, and cancer risk was 5 times lower. However, these results were still considered relevant given that human exposure to OPEs occurs through different routes other than inhalation, such as dermal contact or ingestion.

In sum, the hazardous potential of aerosol emissions from refit and repair operations in a real-world setting was described, in view of human health. Even though the activities under study were carried out in enclosed tents to minimise pollutant release, the reduction of aerosol emissions to ambient air (and potentially, the aquatic environment) should be considered by the industry as a key element to improve this activity. The continued use of good practices such as exhaust and extraction systems, ventilation, cleaning and use of adequate personal protective equipment (PPE) focusing on the physical-chemical properties of the pollutants, already in place during this work in the Mallorca harbour, is highly recommended to reduce inhalation exposures inside the tents.

CRedit authorship contribution statement

M. López: Formal analysis, Fieldwork, Methodology, Data analysis, Writing - original draft.

A. López Lilao: Fieldwork, Dustiness analysis, Data analysis, Writing - original draft.

F. Romero: Fieldwork.

E. Pérez-Albaladejo: Cytotoxicity analysis, Writing - review of initial and final drafts.

R. Pinteo: Genotoxicity analysis.

C. Porte: Conceptualisation, Writing - review of initial and final drafts.

A. Balasch: OPE analysis, Writing - review of initial and final drafts.

E. Eljarrat: Writing - review of final draft.

M. Viana: Conceptualisation, Fieldwork, Writing - review of initial and final drafts.

E. Monfort: Conceptualisation, Fieldwork, Writing - review of initial and final drafts.

Data availability

Data will be made available on request.

Declaration of competing interest

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

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the extensive support received from Hemisphere Coating Services SL, part of Global Yachting Group. This work was carried out in the framework of project IDEALPORT (RTI2018-098095-B-C21). It was also supported by the Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) (InOutnano project ref. IMAMCA72022/1), the Spanish Ministry of Science and Innovation (Project CEX2018-000794-S) and by AGAUR (project 2017 SGR41).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163072>.

References

- Ahamed, M., Alhadlaq, H.A., Alam, J., Khan, M.A.M., Ali, D., Alarafi, S., 2013. Iron oxide nanoparticle-induced oxidative stress and genotoxicity in human skin epithelial and lung epithelial cell lines. *Curr. Pharm. Des.* 19, 6681–6690. <https://doi.org/10.2174/1381612811319370011>.
- Ahlatw, S., Mote, K.R., Lakomek, N.-A., Agarwal, V., 2022. Solid-state NMR: methods for biological solids. *Chem. Rev.* 122, 9643–9737. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00852>.
- Ahmad, Z., 2003. *The properties and application of J. Miner. Met. Mater. Soc.* 55, 35–39.
- Asbach, C., Alexander, C., Clavaguera, S., Dahmann, D., Dozol, H., Faure, B., Fierz, M., Fontana, L., Iavicoli, L., Kaminski, H., MacCalman, L., Meyer-Plath, A., Simonow, B., van Tongeren, M., Todea, A.M., 2017. *Review of measurement techniques and methods for assessing personal exposure to airborne nanomaterials in workplaces.* *Sci. Total Environ.* 603–604, 793–806.
- Aust, A.E., Ball, J.C., Hu, A.A., Lighty, J.S., Smith, K.R., Straccia, A.M., Veranth, J.M., Young, W.C., 2002. Particle characteristics responsible for effects on human lung epithelial cells. *Research Report. Health Effects Institute*, pp. 1–76.
- Azarmi, F., Kumar, P., Mulheron, M., 2014. The exposure to coarse, fine and ultrafine particle emissions from concrete mixing, drilling and cutting activities. *J. Hazard. Mater.* 279, 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.003>.
- Balash, A., López, M., Reche, C., Viana, M., Moreno, T., Eljarrat, E., 2022. Exposure of e-waste dismantlers from a formal recycling facility in Spain to inhalable organophosphate and halogenated flame retardants. *Chemosphere* 133775. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133775>.
- Balears, P.de, 2021. *Ship Refurbishment Stats [WWW Document]*.
- Bessa, M.J., Brandão, F., Fokkens, P., Cassee, F.R., Salmatoniadis, A., Viana, M., ... Fraga, S., 2021. Toxicity assessment of industrial engineered and airborne process-generated nanoparticles in a 3D human airway epithelial in vitro model. *Nanotoxicology* 15 (4), 542–557.
- Bessa, M.J., Brandão, F., Viana, M., Gomes, J.F., Monfort, E., Cassee, F.R., Fraga, S., Teixeira, J.P., 2020. Nanoparticle exposure and hazard in the ceramic industry: an overview of potential sources, toxicity and health effects. *Environ. Res.* 184, 109297. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109297>.
- Bressot, C., Shandilya, N., Jayabalan, T., Fayet, G., Voetz, M., Meunier, L., Le Bihan, O., Aguerre-Chariol, O., Morgeneyer, M., 2018. Exposure assessment of nanomaterials at production sites by a Short Time Sampling (STS) approach: strategy and first results of measurement campaigns. *Process Saf. Environ. Prot.* 116, 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.02.012>.
- Bruchajzer, E., Frydrych, B., Szymańska, J.A., 2015. Organophosphorus flame retardants – toxicity and influence on human health. *Med. Pr.* 66, 235–264. <https://doi.org/10.13075/mp.5893.00120>.
- Chen, Z., Chen, D., Zhao, C., Kwan, M.po, Cai, J., Zhuang, Y., Zhao, B., Wang, X., Chen, B., Yang, J., Li, R., He, B., Gao, B., Wang, K., Xu, B., 2020. Influence of meteorological

- conditions on PM2.5 concentrations across China: a review of methodology and mechanism. *Environ. Int.* 139, 105558. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105558>.
- Chung, S.T., Chiang, M.T., Chin, Y.X., Hu, C.C., Tsai, D.H., 2021. Controlled aerosol-based synthesis of vanadium oxides nanoparticle for supercapacitor applications. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 128, 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.08.030>.
- Clar, J.G., Platten, W.E., Baumann, E.J., Remsen, A., Harmon, S.M., Bennett-Stamper, C.L., Thomas, T.A., Luxton, T.P., 2018. Dermal transfer and environmental release of CeO₂ nanoparticles used as UV inhibitors on outdoor surfaces: implications for human and environmental health. *Sci. Total Environ.* 613–614, 714–723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.050>.
- Darut, G., Dieu, S., Schnuriger, B., Vignes, A., Morgener, M., Lezzier, F., Devestel, F., Vion, A., Berguery, C., Roquette, J., Le Bihan, O., 2021. State of the art of particle emissions in thermal spraying and other high energy processes based on metal powders. *J. Clean. Prod.* 303, 126952. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126952>.
- Dobrzyńska, E., Kondej, D., Kowalska, J., Szczyńska, M., 2021a. State of the art in additive manufacturing and its possible chemical and particle hazards—review. *Indoor Air* 31, 1733–1758. <https://doi.org/10.1111/INA.12853>.
- Espugras, R., Rovira, J., Mari, M., Fernández-Arribas, J., Eljarrat, E., Domingo, J.L., Schuhmacher, M., 2022a. Emerging and legacy flame retardants in indoor air and dust samples of Tarragona Province (Catalonia, Spain). *Sci. Total Environ.* 806. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150494>.
- Espugras, R., Rovira, J., Mari, M., Fernández-Arribas, J., Eljarrat, E., Domingo, J.L., Schuhmacher, M., 2022b. Emerging and legacy flame retardants in indoor air and dust samples of Tarragona Province (Catalonia, Spain). *Sci. Total Environ.* 806. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150494>.
- EUROVENT, 2017. *Air Filters for General Ventilation*.
- Evans, D.E., Heitbrink, W.A., Slavin, T.J., Peters, T.M., 2008. Ultrafine and respirable particles in an automotive grey iron foundry. *Ann. Occup. Hyg.* 52, 9–21. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mem056>.
- Fiskum, Sandra K., Peasea Leonard, F., Peterson Reid, A., 2020. *Review of Ion Exchange Technologies for Cesium*.
- Fonseca, A.S., Kuijpers, E., Kling, K.I., Levin, M., Koivisto, A.J., Nielsen, S.H., Fransman, W., Fedutik, Y., Jensen, K.A., Koponen, I.K., 2018. Particle release and control of worker exposure during laboratory-scale synthesis, handling and simulated spills of manufactured nanomaterials in fume hoods. *J. Nanopart. Res.* 20, 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4136-3>.
- Giulivo, M., Capri, E., Eljarrat, E., Barceló, D., 2016. Analysis of organophosphorus flame retardants in environmental and biotic matrices using on-line turbulent flow chromatography-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1474, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.10.042>.
- Göhler, D., Stintz, M., Hillemann, L., Vorbau, M., 2010. Characterization of nanoparticle release from surface coatings by the simulation of a sanding process. *Ann. Occup. Hyg.* 54, 615–624. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meq053>.
- Golanski, L., Gaborieau, A., Guiot, A., Uzu, G., Chatenet, J., Tardif, F., 2011. Characterization of abrasion-induced nanoparticle release from paints into liquids and air. *Journal of Physics: Conference Series* <https://doi.org/10.1088/1742-6596/304/1/012062>.
- Gravel, S., Lavoué, J., Bakhiyi, B., Diamond, M.L., Jantunen, L.M., Lavoie, J., Roberge, B., Verner, M.A., Zayed, J., Labrèche, F., 2019. Halogenated flame retardants and organophosphate esters in the air of electronic waste recycling facilities: evidence of high concentrations and multiple exposures. *Environ. Int.* 128, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.027>.
- Gualtieri, M., Grollino, M.G., Consales, C., Costabile, F., Manigrasso, M., Avino, P., Aufderheide, M., Cordelli, E., Di Liberto, L., Petralia, E., Raschella, G., Stracquadanio, M., Wiedensohler, A., Pacchierotti, F., Zanini, G., 2018. Is it the time to study air pollution effects under environmental conditions? A case study to support the shift of in vitro toxicology from the bench to the field. *Chemosphere* 207, 552–564. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.130>.
- He, C., Wang, X., Thai, P., Baduel, C., Gallen, C., Banks, A., Bainton, P., English, K., Mueller, J.F., 2018. Organophosphate and brominated flame retardants in Australian indoor environments: levels, sources, and preliminary assessment of human exposure. *Environ. Pollut.* 235, 670–679. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.017>.
- Huang, H., Li, H., Li, X., 2016. Physicochemical characteristics of dust particles in HVDF spraying and occupational hazards: case study in a Chinese company. *J. Therm. Spray Technol.* 25, 971–981. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0422-8>.
- Ivask, A., Bondarenko, O., Jepihina, N., Kahru, A., 2010. Profiling of the reactive oxygen species-related ecotoxicity of CuO, ZnO, TiO₂, silver and fullerene nanoparticles using a set of recombinant luminescent *Escherichia coli* strains: differentiating the impact of particles and solubilised metals. *Anal. Bioanal. Chem.* 398, 701–716. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3962-7>.
- Julander, A., Lundgren, L., Skare, L., Grandér, M., Palm, B., Vahter, M., Lidén, C., 2014. Formal recycling of e-waste leads to increased exposure to toxic metals: AN occupational exposure study from Sweden. *Environ. Int.* 73, 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.07.006>.
- Kim, S., Jaques, P.A., Chang, M., Froines, J.R., Sioutas, C., 2001. Versatile aerosol concentration enrichment system (VACES) for simultaneous in vivo and in vitro evaluation of toxic effects of ultrafine, fine and coarse ambient particles part I: development and laboratory characterization. *J. Aerosol Sci.* 32, 1281–1297. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(01\)00057-X](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(01)00057-X).
- Koponen, I.K., Koivisto, A.J., Jensen, K.A., 2015. Worker exposure and high time-resolution analyses of process-related submicrometre particle concentrations at mixing stations in two paint factories. *Ann. Occup. Hyg.* 59, 749–763. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mev014>.
- Kuo, S.C., Hsieh, L.Y., Tsai, C.H., Tsai, Y.L., 2007. Characterization of PM2.5 fugitive metal in the workplaces and the surrounding environment of a secondary aluminum smelter. *Atmos. Environ.* 41, 6884–6900. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.038>.
- Lai, C.H., Chou, C.C., Chuang, H.C., Lin, G.J., Pan, C.H., Chen, W.L., 2020. Receptor for advanced glycation end products in relation to exposure to metal fumes and polycyclic aromatic hydrocarbon in shipyard welders. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 202, 110920. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110920>.
- Li, J., Zhang, Z., Ma, L., Zhang, Y., Niu, Z., 2018. Implementation of USEPA RfD and SFO for improved risk assessment of organophosphate esters (organophosphate flame retardants and plasticizers). *Environ. Int.* 114, 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.02.027>.
- Lionetto, M.G., Guascito, M.R., Giordano, M.E., Caricato, R., De Bartolomeo, A.R., Romano, M.P., Conte, M., Dinoi, A., Contini, D., 2021. Oxidative potential, cytotoxicity, and intracellular oxidative stress generating capacity of pm10: a case study in south of Italy. *Atmosphere* 12, 1–14. <https://doi.org/10.3390/atmos12040464>.
- Liu, Y., Hardie, J., Zhang, X., Rotello, V.M., 2017. Effects of engineered nanoparticles on the innate immune system. *Semin. Immunol.* 34, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.smim.2017.09.011>.
- López, M., Lilao, A.L., Ribalta, C., Martínez, Y., Piña, N., Ballesteros, A., Fito, C., Koehler, K., Newton, A., Monfort, E., Viana, M., 2021. Particle release from refit operations in shipyards: exposure, toxicity and environmental implication. *Sci. Total Environ.* 804, 150216. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150216>.
- López, M., Reche, C., Pérez-Albaladejo, E., Porte, C., Balasch, A., Monfort, E., Eljarrat, E., Viana, M., 2022a. E-waste dismantling as a source of personal exposure and environmental release of fine and ultrafine particles. *Sci. Total Environ.* 833, 154871. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154871>.
- López, M., Reche, C., Pérez-Albaladejo, E., Porte, C., Balasch, A., Monfort, E., Eljarrat, E., Viana, M., 2022b. E-waste dismantling as a source of personal exposure and environmental release of fine and ultrafine particles. *Sci. Total Environ.* 833, 154871. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154871>.
- Martínez-Laserna, Y., Deyá, P., Expósito Rossell, J.F., Piña Capó, M.de las N., 2018. Particulate matter aerosols generation during abrasive tasks concerning refurbishment activities on marine vessel surfaces. *J. Occup. Expo. Health* submitted to journal.
- Masri, S., Rea, J., Wu, J., 2022. Use of low-cost sensors to characterize occupational exposure to PM2.5 concentrations inside an industrial facility in Santa Ana, CA: results from a worker-and community-led pilot study. *Atmosphere* 13. <https://doi.org/10.3390/atmos13050722>.
- Mendelsohn, E., Hagopian, A., Hoffman, K., Butt, C.M., Lorenzo, A., Congleton, J., Webster, T.F., Stapleton, H.M., 2016. Nail polish as a source of exposure to triphenyl phosphate. *Environ. Int.* 86, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.10.005>.
- Miller, R.J., Adeleye, A.S., Page, H.M., Kui, L., Lenihan, H.S., Keller, A.A., 2020. Nano and traditional copper and zinc antifouling coatings: metal release and impact on marine sessile invertebrate communities. *J. Nanopart. Res.* 22. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04875-x>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.028>.
- Mos, B., Kaposi, K.L., Rose, A.L., Kelaher, B., Dworjanyan, S.A., 2017. Moderate ocean warming mitigates, but more extreme warming exacerbates the impacts of zinc from engineered nanoparticles on a marine larva. *Environ. Pollut.* 228, 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.033>.
- Naha, P.C., Mukherjee, S.P., Byrne, H.J., 2018. Toxicology of engineered nanoparticles: focus on poly(amidoamine) dendrimers. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 15. <https://doi.org/10.3390/ijerph15020338>.
- Nezhad, N.T., Shams, M., Dehghan, A., Aziznezhad, M., Goharshadi, E.K., Mohammadhosseini, F., Wilson, L.D., 2021. Vanadium dioxide nanoparticles as a promising sorbent for controlled removal of waterborne fluoroquinolone ciprofloxacin. *Mater. Chem. Phys.* 259, 123993. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123993>.
- Nguyen, L.V., Diamond, M.L., Venier, M., Stubbings, W.A., Romanak, K., Bajard, L., Melymuk, L., Jantunen, L.M., Arrandale, V.H., 2019. Exposure of Canadian electronic waste dismantlers to flame retardants. *Environ. Int.* 129, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.056>.
- Olivero-Verbel, R., Moreno, T., Fernández-Arribas, J., Reche, C., Minguillón, M.C., Martins, V., Querol, X., Johnson-Restrepo, B., Eljarrat, E., 2021. Organophosphate esters in airborne particles from subway stations. *Sci. Total Environ.* 769, 145105. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145105>.
- Pereira, T.L., Wallner-Kersanach, M., Costa, L.D.F., Costa, D.P., Baisch, P.R.M., 2018. Nickel, vanadium, and lead as indicators of sediment contamination of marina, refinery, and shipyard areas. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 1719–1730. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0503-3>.
- Pérez-Albaladejo, E., Fernandes, D., Lacorte, S., Porte, C., 2017. Comparative toxicity, oxidative stress and endocrine disruption potential of plasticizers in JEG-3 human placental cells. *Toxicol. in Vitro* 38, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2016.11.003>.
- Prajitha, N., Athira, S.S., Mohanan, P.V., 2019. Bio-interactions and risks of engineered nanoparticles. *Environ. Res.* 172, 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.02.003>.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmos. Environ.* 35, 6407–6419. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00361-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00361-2).
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Gil, J.L., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmos. Environ.* 41. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.05.022>.
- Remigante, A., Morabito, R., 2022. Cellular and molecular mechanisms in oxidative stress-related diseases. *Int. J. Mol. Sci.* 23. <https://doi.org/10.3390/ijms23148017>.

- Ribalta, C., López-Lilao, A., Estupiñá, S., Fonseca, A.S., Tobías, A., García-Cobos, A., Minguillón, M.C., Monfort, E., Viana, M., 2019. Health risk assessment from exposure to particles during packing in working environments. *Sci. Total Environ.* 671, 474–487. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.347>.
- Salmatoniadis, A., Viana, M., Biskos, G., Bezantakos, S., 2020. Particle size distributions and hygroscopic restructuring of ultrafine particles emitted during thermal spraying. *Aerosol Sci. Technol.* 54, 1359–1372. <https://doi.org/10.1080/02786826.2020.1784837>.
- Salmatoniadis, A., Viana, M., Pérez, N., Alastuey, A., de la Fuente, G.F., Angurel, L.A., Sanfélix, V., Monfort, E., 2018. Nanoparticle formation and emission during laser ablation of ceramic tiles. *J. Aerosol Sci.* 126, 152–168.
- Simonetti, G., 2021. Occupational risk assessment in an electronic waste recycling facility. *European Aerosol Conference 2021 (EAC2021)*.
- Sittichompoo, S., Kanagalingam, S., Thomas-Seale, L.E.J., Tzolakis, A., Herreros, J.M., 2020. Characterization of particle emission from thermoplastic additive manufacturing. *Atmos. Environ.* 239, 117765. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117765>.
- Solano, R., Patiño-Ruiz, D., Tejeda-Benitez, L., Herrera, A., 2021. Metal- and metal/oxide-based engineered nanoparticles and nanostructures: a review on the applications, nanotoxicological effects, and risk control strategies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 16962–16981. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12996-6>.
- Sonogo, E., Simonetti, G., Di Filippo, P., Riccardi, C., Buiarelli, F., Fresta, A., Olivastrì, M., Pomata, D., 2022. Characterization of organophosphate esters (OPEs) and polyfluoralkyl substances (PFASs) in settled dust in specific workplaces. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 52302–52316. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19486-3>.
- Turner, A., 2010. Marine pollution from antifouling paint particles. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.004>.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlachogianni, T., 2008. Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *J. Environ. Sci. Health C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 26, 339–362.
- van der Veen, I., de Boer, J., 2012a. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 88, 1119–1153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067>.
- van der Veen, I., de Boer, J., 2012b. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 88, 1119–1153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067>.
- Viana, M., Fonseca, A.S., Querol, X., López-Lilao, A., Carpio, P., Salmatoniadis, A., Monfort, E., 2017. Workplace exposure and release of ultrafine particles during atmospheric plasma spraying in the ceramic industry. *Sci. Total Environ.* 599–600, 2065–2073. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.132>.
- Viitanen, A.K., Uuksulainen, S., Koivisto, A.J., Hämeri, K., Kauppinen, T., 2017. Workplace measurements of ultrafine particles—a literature review. *Ann. Work Expo. Health* <https://doi.org/10.1093/annweh/wxx049>.
- Weitkamp, E.A., Lipsky, E.M., Pancras, P.J., Ondov, J.M., Polidori, A., Turpin, B.J., Robinson, A.L., 2005. Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements. *Atmos. Environ.* 39, 6719–6733. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.06.028>.
- Yi, S., Zhang, F., Qu, F., Ding, W., 2014. Water-insoluble fraction of airborne particulate matter (PM10) induces oxidative stress in human lung epithelial A549 cells. *Environ. Toxicol.* 29, 226–233. <https://doi.org/10.1002/tox.21750>.
- Zheng, Y., Yao, M., 2017. Liquid impinger BioSampler's performance for size-resolved viable bioaerosol particles. *J. Aerosol Sci.* 106, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.01.003>.
- Zou, C., Jiang, M., Huang, H., Chen, H., Sheng, L., Li, J., Yu, C., 2022. Size distribution, emission rate, and decay characteristics of particles emitted by printers. *Air Qual. Atmos. Health* <https://doi.org/10.1007/s11869-022-01174-3>.

SUPPORTING INFORMATION

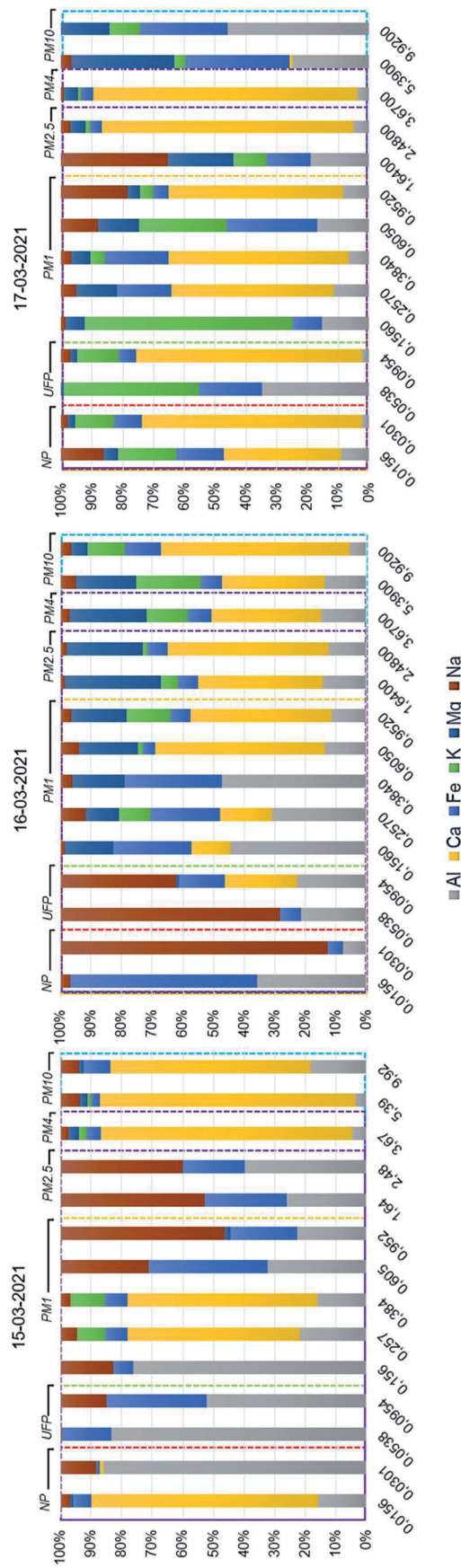


Figure S1. Particle size distribution of major elements inside the tent during each of the sampling dates.

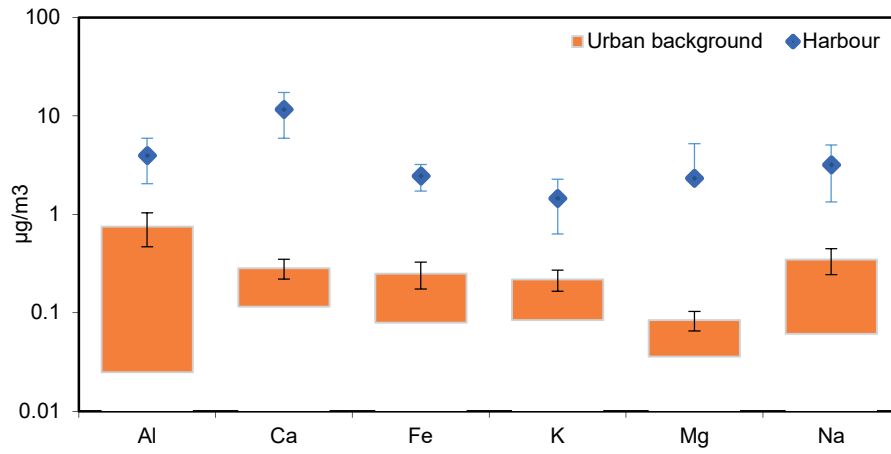


Figure S2. Mean concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of major components (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na), inside the tent during the sampling period in comparison with typical urban background aerosol concentrations during the same time period.

Table S1. Mean contribution of major and trace elements to $PM_{2.5}$ on each sampling day, and average concentrations, for the samples collected with ELPI+.

	$PM_{2.5}$			
	Day1	Day2	Day3	Average
Major elements ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
Al	5.09	4.20	1.74	3.68
Ca	6.89	7.90	17.97	10.92
Fe	1.98	2.84	2.09	2.30
K	0.53	0.91	2.11	1.18
Mg	0.07	4.04	1.34	1.82
Na	2.54	5.13	1.76	3.14
Tracers (ng/m^3)				
Li	<0.1	<0.1	<0.1	
Be	<0.1	<0.1	<0.1	
Sc	511	4498	1018	2009
Ti	<0.1	4.2	0.8	2.5
V	949	436	340	575
Cr	70.5	53.0	64.7	63
Mn	<0.1	<0.1	1.1	1.1
Co	406	286	307	333
Ni	140	225	125	163
Cu	811	4300	2457	2523
Zn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ga	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ge	<0.1	1.3	<0.1	1.3
As	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Se	<0.1	<0.1	0.9	0.9
Rb	16.9	21.8	35.7	24.8
Sr	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Y	6.0	5.3	<0.1	5.6
Zr	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Nb	85.0	47.4	52.3	61.6
Mo	<0.1	11.9	4.0	8.0
Cd	17.7	5.4	0.5	7.8
Sn	2.3	1.8	0.9	1.7
Sb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cs	159	475	279	304
Ba	2.2	<0.1	<0.1	2
La	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ce	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pr	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
W	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Tl	<0.1	49.3	1.0	25
Pb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Bi	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Th	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
U	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Table S2: Estimated daily intakes of OPE via $PM_{2.5}$ inhalation ($EDI_{inhalation}$) during the work shift (in ng/kg bw/day), non-carcinogenic risk (Non-CR) and carcinogenic risk (CR) (dimensionless).

Compound	Mean			Minimum			Maximum		
	EDI	Non-CR	CR	EDI	Non-CR	CR	EDI	Non-CR	CR
TNBP	15.0	1.50E-03	1.35E-07	2.19	2.19E-04	1.97E-08	53.1	5.31E-03	4.78E-07
TCEP	3.74	5.34E-07	7.48E-08	nd	nd	nd	16.3	2.32E-06	3.25E-07
TEHP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
TCIPP	6.29	6.29E-04	-	3.66	3.66E-04	-	3.39	3.39E-04	-
TDCIPP	19.1	9.54E-04	-	2.85	1.42E-04	-	48.6	2.43E-03	-
TCP	1.39	6.96E-05	-	0.19	9.40E-06	-	2.06	1.03E-04	-
TPPO	2.92	1.46E-04	-	0.43	2.15E-05	-	2.08	1.04E-04	-
TEP	32.4	2.59E-04	-	4.57	3.66E-05	-	159	1.27E-03	-
TPHP	107	1.53E-02	-	1.63	2.33E-04	-	588	8.40E-02	-
EHDPP	11.5	1.91E-02	-	0.19	3.13E-04	-	23.2	3.86E-02	-
ΣOPEs	199	3.80E-02	2.10E-07	15.7	1.34E-03	1.97E-08	895	1.32E-01	8.03E-07

MATERIALS AND METHODS

Standards and reagents

Native standards of OPEs, including TBOEP, TCEP, TCIPP, trihexyl phosphate (THP) and TEHP were obtained from Santa Cruz Biotechnology (SantaCruz, CA, USA). Isodecyldiphenyl phosphate (IDPP) and 2-ethylhexyldiphenyl phosphate (EHDPP) were purchased from AccuStandard (New Haven, CT, USA). Diphenyl cresyl phosphate (DCP), TNBP, TPHP, triphenylphosphine oxide (TPPO), tris(2-chloro-2-propyl) phosphate (TCIPP), tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCIPP) and triethyl phosphate (TEP) were obtained from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Tricresyl phosphate (TCP) was purchased from Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany). 2-isopropylphenyl diphenyl phosphate (2IPDPP), 4-isopropylphenyl diphenyl phosphate (4IPDPP) and bis(4-isopropylphenyl) phenyl phosphate (B4IPPPP) were purchased from Wellington Laboratories Inc. (Guelph, ON, Canada). Tris(2-isopropylphenyl) phosphate (T2IPPP) was purchased from Chiron (Trondheim, Norway). Resorcinol bis(diphenyl phosphate) (RDP) was purchased from Cambridge Isotope Laboratories Inc. (Andover, MA, USA). Labelled d_{15} -TDCIPP, d_{15} -TEP, d_{27} -TNBP and d_{12} -TCEP and $^{13}C_2$ -TBOEP were obtained from Wellington Laboratories Inc. (Guelph, ON, Canada). Labelled d_{15} -TEHP was purchased from Toronto Research Chemicals (Toronto, ON, Canada). Labelled d_{15} -TPHP was purchased from Cambridge Isotope Laboratories Inc. (Andover, MA, USA).

Acetone and hexane solvents for organic trace analysis were purchased from J.T. Baker (Center Valley, PA, USA). Methanol and water solvent for trace analysis as well as ammonium acetate and formic acid were obtained from Merck (Darmstadt, Germany).

OPE analysis

During the analysis process, the use of plastic material was avoided to reduce any potential contamination, apart from the plastic container used to store the filters. Blank signals were minimised heating nonvolumetric glass material to 340 °C and rinsing with ethanol and hexane: acetone (1:1) just before use. One blank was included in each batch of samples, and concentration levels of the corresponding samples were corrected.

Filters were spiked with 20 μ L of internal standard solution (d_{15} -TDCIPP, d_{27} -TNBP, d_{12} -TCEP, d_{15} -TPHP, d_{15} -TEP, d_{21} -TPP and d_{15} -TEHP) at 1 ng/ μ L. After equilibration, samples were extracted by placing filters into 40 mL glass-centrifuge tube and 10 mL of hexane: acetone (1:1) were added. An ultrasound extraction was performed during 15 min. Extraction was performed twice, and extracts were combined and filtered using glass wool. Finally, the extracts were evaporated to dryness and reconstituted for a final volume of 500 μ L of methanol before instrumental analysis.

Extracts were subjected to an online sample purification and analysis with a Thermo Scientific TurboFlow™ system consisting of a triple quadrupole (QqQ) MS with a heated-electrospray ionisation source (H-ESI), two LC quaternary pumps and three LC columns, two for purification and one for separation. The TurboFlow™ purification columns employed were: Cyclone™-P (0.5x50mm) and C18-XL (0.5 × 50mm). Chromatographic separation was subsequently achieved using an analytical column: Purosphere Star RP-18 (125mm× 0.2mm) with a particle size of 5 µm (Giulivo et al., 2016). Detailed conditions used for purification and chromatographic separation were included in Table S3. Selective reaction monitoring (SRM) mode was used for all compounds with two transitions monitored for each analyte. The most intense transition was used for quantification, while the second provided confirmation. Instrumental working parameters such as retention times, transitions, declustering potential and collision energies were summarised in Table S4.

Identification and quantification

Confirmation criteria for the detection and quantification of PBDEs and OPEs should include the following: (a) retention time for all transition monitored for a given analyte should maximize simultaneously ± 1 s, with signal-to-noise ratio ≥ 3 for each; (b) the ratio between the two monitored transitions should be within 15% of the theoretical. Quantification was carried out by isotopic dilution method based on the use of labelled OPE standards with d_{15} -TDCIPP, d_{27} -TNBP, d_{12} -TCEP, $^{13}C_{12}$ -TBOEP and d_{15} -TPHP.

Quality parameters

Quality parameters were calculated using QC samples. Two batches of four QC and 1 blank were analysed following the same procedure from samples, one batch for OPE analysis and the other for HFR analysis. QC samples were spiked with 5 ng of HFR natives or 10 ng of OPE natives and extraction was performed following the same procedure than for regular samples. Previously to final reconstitution, 5 ng of PBDEs IS mixture or 10 ng of OPEs IS mixture were spiked in QC samples and blank. Limits of detection (LODs), limits of quantification (LOQs), recoveries and reproducibility were calculated from QC samples, and they are summarised in Supporting Information (Table S5). This analytical methodology provides recoveries between 50 and 130% for OPEs and between 61 and 113% for HFRs, and with reproducibility always below 15%. For OPEs, LODs and LOQs ranged between 1.56-87.9 and 5.19–293 pg/m³ respectively, while for HFRs, 0.53–48.1 and 1.78–160 pg/m³ respectively. In the blanks no HFRs were detected, although TCEP, TCIPP, TDCIPP, TPHP and DCP were present (levels are shown in Supporting Information Table S5), with each compound having levels below 17% of the sample concentration. Signals were subtracted to samples to correct concentrations.

Human exposure via inhalation estimates

In order to assess human exposure to OPEs via inhalation, estimated daily intakes (EDI_{inhalation}) were calculated. This parameter is expressed as ng/kg body weight (bw)/day, and is calculated with the following equation: $EDI = (\text{Air concentration} \times \text{Amount of air inhaled per day} \times \text{Exposure time}) / \text{Body weight}$. As all employees were adults, a body weight of 70 kg and a volume of air inhaled of 19.92 m³/day were assumed (Maceira et al., 2019). The exposure time corresponded to the shift, that was 6 h. For the calculation it was assumed the total absorption in the airways of the inhaled chemicals. In the current study, only exposure to OPEs via inhalation of PM_{2.5} during the workday was evaluated.

Table S3. TFC-LC conditions for purification and chromatographic separation of OPEs.

		Pump1: Load Pump (Turboflow)				Pump2: Elute Pump (Chromatographic)						
		Injection volume: 20µL										
		Purification columns: PI: Cyclone™-P (0.5x50mm) PI: C18-XL (0.5x50mm)		Analytical column: PI: Purosphere STAR RP-18 (125mmx0.2mm)								
		Solvent A: PI: Water + 0.1% formic acid		Solvent A: PI: Water + 0.1% formic acid								
		Solvent B: PI: Methanol+ 0.1% formic acid		Solvent B: PI: Methanol+ ammonium acetate								
Step	Loop	Start (min)	Flow (ml/min)	Gradient	A%	B%	Description	Flow	Gradient	A%	B%	Description
1	out	0.0	0.75	Step	98	2	Sample loading into the TF column	0.25	Step	50	50	Analytical column conditioning
2	in	2.0	0.13	Step	-	100	Analyte transfer to analytical column	0.12	Step	100	-	Analyte transfer to analytical column
3	in	4.0	0.75	Step	-	100	TurboFlow™ column cleaning	0.25	Step	50	50	LC separation
4	in	5.0	0.75	Step	-	100	TurboFlow™ column and loop cleaning	0.25	Ramp	20	80	LC separation
5	in	7.0	0.75	Step	-	100	TurboFlow™ column and loop cleaning	0.25	Step	20	80	LC separation
6	in	8.0	0.75	Step	-	100	TurboFlow™ column and loop cleaning	0.25	Ramp	10	90	LC separation
7	out	13.0	0.75	Step	-	100	TurboFlow™ column conditioning	0.25	Step	10	90	Analytical column cleaning
8	out	21.0	0.40	Step	-	100	TurboFlow™ column conditioning	0.25	Ramp	-	100	Analytical column cleaning
9	out	26.0	0.40	Step	-	100	TurboFlow™ column conditioning	0.25	Step	-	100	Analytical column cleaning
10	out	35.0	0.40	Step	-	100	TurboFlow™ column conditioning	0.25	Ramp	50	50	Analytical column conditioning
11	out	36.0	0.75	Step	100	-	TurboFlow™ column conditioning	0.25	Step	50	50	Analytical column conditioning

Table S4. Instrumental TFC-LC-MS-MS parameters: retention times (Rt), transitions (SRM₁ and SRM₂), declustering potential (DP) and collision energy (CE₁ and CE₂) for each OPE analyte.

Compound	Rt (min)	SRM ₁ /SRM ₂	DP (V)	CE ₁ /CE ₂ (V)	Compound	Rt (min)	SRM ₁ /SRM ₂	DP (V)	CE ₁ /CE ₂ (V)
TCEP	4.9	287→224	58	16	RDP	14.3	574→481	145	30
		287→98		39			574→419		30
TPPO	9.2	279→201	108	28	4IPDPP	14.9	369→152	86	39
		279→173		35			369→327		20
TCIPP	9.5	327→99	62	24	TMCP	15.4	369→165	54	59
		327→250		10			369→91		41
TDCIPP	11.3	431→99	78	27	B4IPPP	18.2	411→152	87	44
		431→320		16			411→327		24
TPHP	11.7	327→152	83	39	IDPP	18.4	391→251	80	26
		327→215		27			391→152		53
TNBP	12.6	267→99	47	20	IPPP	20.1	453→327	87	29
		267→210		8			453→369		27
DCP	12.8	341→151	80	36	THP	20.6	351→99	71	22
		341→228		27			351→267		12
2IPDPP	14.3	369→152	77	39	TEHP	29.2	435→99	65	36
		369→327		19			435→80		59

Table S5. Recoveries, relative standard deviations (RSDs) and limits of detection (LODs) and quantification (LOQs) of LC-MS-MS analysis of selected OPEs in PM_{2.5} samples.

Compound	Recovery (%)	RSD (%)	LOD		LOQ	
			(pg/m ³)	(pg/filter)	(pg/m ³)	(pg/filter)
<i>OPEs</i>						
TEP	30	0.1	0.11	0.41	0.38	1.36
TCEP	62	7.0	11.8	42.5	39.4	142
TPPO	50	2.9	4.55	16.4	15.2	54.6
TCIPP	75	9.7	9.16	33.0	30.5	110
TDCIPP	96	3.7	12.2	43.8	40.6	146
TPHP	80	5.5	5.71	20.5	19.0	68.5
TNBP	11	9.7	0.03	0.12	0.11	0.4
DCP	85	9.3	6.64	23.9	22.1	79.7
TBOEP	53	2.3	0.02	0.06	0.06	0.20
2IPPDPP	111	5.7	3.57	12.8	11.9	42.8
4IPPDPP	98	4.3	4.03	14.5	13.4	48.4
TCP	105	8.9	2.00	7.19	6.66	24.0
EHDPP	81	4.4	0.04	0.13	0.12	0.44
B4IPPPP	118	6.7	1.68	6.04	5.59	20.1
IDPP	114	4.3	48.1	173	160	577
T2IPPP	117	6.7	1.92	6.91	6.40	23.0
THP	104	5.0	10.4	37.3	34.5	124
TEHP	105	3.4	87.9	316	293	1055

RESULTS: DUSTINESS TESTING

Methods

The last type of sample collected was dust deposited inside the tent, collected in the filtration bags of the handheld mechanical sanders. The dustiness (tendency of powdered materials to generate or release dust when handled) was determined using the rotating drum method following the protocol described in the standard EN 15051-2. In this test, a standard volume of 35 cm³ is introduced in a rotating drum which rotates at 4 r.p.m. The dust released during the test is transferred by an airstream to a three-stage dust sampling system (two size selective foams and a backup filter) that allows the gravimetric determination of inhalable, thoracic and respirable mass fractions, simultaneously.

Dustiness of deposited dust

The dust inside the sanding bags and deposited on the ground inside the tent was collected and characterised. Three different types of samples were collected: dust collected directly from the Hoover after sanding (D1), dust collected in a sanding machine bag (D2), and dust collected in sanding machine bag during abrasion of primer coats (D3). The purpose of this characterisation was to compare the dustiness across samples and in relation to the exposure concentrations monitored (Table S6).

According to this table, the three samples collected showed high dustiness in the inhalable fraction (>3000 mg/kg), D1 being the dustiest with an index of (10568 mg/kg). Dustiness in the thoracic fraction (PM₁₀) did not exceed 1000 mg/kg (814 mg/kg; 731 mg/kg; 608 mg/kg), and as a result all three samples were classified as having moderate dustiness. For the respirable fraction, the indexes ranged between 44 mg/kg - 51 mg/kg. Ribalta et al. (2019), during handling of ceramic materials, found dustiness indexes similar to those in this work, such as Kaolin Caobar (traditional ceramics production) used in cement and metallurgical industries with 10012 mg/kg (vs. 10568 mg/kg for sample D1 in this work), quartz used for materials preparation, forming, glazing or firing with 4593 mg/kg (vs. 4593 mg/kg for D2) and quartz used in rubber compounds with 3929 mg/kg (vs. 3172 mg/kg for D3). For these materials, a high degree of correlation was found between dustiness and mass exposure concentrations, suggesting that the dustiness index might be used as a proxy for exposure concentrations. In the present work, however, such a correlation was not found, probably because the samples collected in this work were not actually handled as dust during the activities under study, and therefore dustiness was not expected to be a good predictor of primary aerosol release. However, it is expected to be a good predictor of the secondary aerosol generated by the resuspension of the deposited material, a scenario which is less likely due to the ventilation system and the relatively frequent cleaning of surfaces inside the tent. Although outside the scope of the study, it is important to note that the moderate to high dustiness values obtained

indicate that waste processing of the dust generated should be carried out following strict protocols to prevent further exposures.

Table S6. Dustiness index of the samples collected in the bags of the mechanical sanders, compared with the mean daily airborne concentrations monitored in points 1 with Mini-WRAS and 2 with MiniLas.

Sample	Date	Dustiness assay (mg/kg)			P1			P2		
		Inh.	Thor.	Resp.	Inh.	Thor.	Resp.	Inh.	Thor.	Resp.
D1	15/03/21	10568	814	44	1837	772	162	6941	1120	374
D2	16/03/21	4991	731	48	2763	1472	257	19067	5622	1660
D3	16/03/21	3172	608	51	2763	1472	257	19067	5622	1660

RESULTS: GENOTOXICITY

Methods

The ability of air samples to induce genotoxicity was assessed with the micronucleus test (Fenech, 2000). Cells were seeded on sterile coverslips (\varnothing 12 mm; Marienfeld, Germany) in 6-well plates at a density of 1.5×10^5 cells/well in 2 mL of Dulbecco's modified Eagle culture medium (DMEM; Sigma, Steinheim, Germany). After 24 h incubation, cells were exposed to samples for 48 h. Mytomycin C ($0.25 \mu\text{M}$) was used as positive control. After exposure, cells were washed twice with PBS and fixed with 4% formaldehyde solution during 30 min at room temperature. Afterwards, cells were rinsed with PBS (x3) before staining for 15 min with $5 \mu\text{M}$ bisbenzimidazole 33342 (Hoechst) in the dark at room temperature. Cells were washed once again with PBS and mounted with Vectashield H-1000 (Vector Laboratories, CA, USA).

A scan of 100 tiff-data images of each coverslip in pre-defined areas was obtained with an EVOS M7000 Cell Imaging System (Thermo), at a magnification of 40X. Each image contained more than 2000 nuclei. The automated mode was configured to obtain 100 individually autofocused images. In addition, a tiled image grouping them in one single picture was obtained, which was exported to the Celleste 5.0 Image Analysis Software for the automatic counting of the nuclei. To validate the automated counting, five randomly chosen pictures were counted manually and compared with the values of the automated counting. Micronuclei were counted manually from the individual images. The criteria used to score micronuclei were based on Fenech et al. (Fenech, 2000). In brief, micronucleus had to present a round shape with the same staining intensity as the main nucleus and to be not overlapped or connected to it, with a size range of about 1/20 of the nucleus. For each treatment a minimum of 4000 cells were scored and the results expressed as ‰ micronucleated cells. The 2-tailed Student-t test was applied to detect significant differences in the frequency of micronucleated cells between control and exposed cells.

Results

Table S7. Frequency of micronucleus formation per 1000 cells (‰ MN) after 48h of exposure to air samples at non-toxic concentrations (m^3 eqAir/mL), expressed as mean \pm standard error of the mean (SEM). Control cells showed 0.52 ± 0.303 ‰ MN. $0.25 \mu M$ mitomycin C was used as positive control leading to 11.8 ± 0.471 ‰ MN. *Statistically significant differences from control cells.

Sample	m^3 eqAir/mL	‰ MN
1	0.00940	1.80 ± 1.163
2	0.00940	1.19 ± 1.012
3	0.00470	$1.79 \pm 0.064^*$
4	0.00940	1.75 ± 1.144
5	0.00940	1.48 ± 0.353
6	0.00940	1.18 ± 0.867
7	0.00940	1.14 ± 1.027
8	0.00940	1.05 ± 0.251
9	0.00470	$1.96 \pm 0.289^*$
10	0.00470	$1.79 \pm 0.063^*$
11	0.00470	0.78 ± 0.344
12	0.00940	0.35 ± 0.501
13	0.00235	1.92 ± 1.225
14	0.00235	0.50 ± 0.077

4.4. Artículo IV

“An integrated strategy for air quality monitoring and management in harbour areas”

Autores/as:

María López^a, Clara Giner^b, Fernando Romero^b, Ana López Lilao^b, Vicenta Sanfélix^b,
Eliseo Monfort^b, Mar Viana^a

^a *Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), C/ Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain,*

^b *Institute of Ceramic Technology (ITC)- AICE - Universitat Jaume I, Campus Universitario Riu Sec, Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain*

Revista: *International Journal of Environmental Research and Public Health*

DOI: -

Fecha de aceptación: En revisión

Factor de impacto de la revista: 4.614

Tasa de aceptación: 76.2 %

Clasificación de la revista: Q2

38 **Highlights:**

- 39 - An integrated strategy was proposed for routine air quality monitoring in harbour
- 40 areas
- 41 - Cost-effective tools provided the baseline for mapping of in-port emissions
- 42 - High-end instrumentation was used for hotspot characterisation
- 43 - The combination of both types of tools generated synergies
- 44 - Results may be extrapolated to other types of harbours (cargo, passenger, etc.)

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74 **1. INTRODUCTION**

75 The relevance of harbour areas as air pollution hotspots worldwide is recognised (Cesari
76 et al., 2014; Contini et al., 2011; Eyring et al., 2010; Feng et al., 2019; Fridell et al., 2008;
77 Lack and Corbett, 2012; Merico et al., 2017, 2016; Moldanová et al., 2013; Murena et
78 al., 2018; Nguyen et al., 2022; Sofiev et al., 2018; Sorte et al., 2019; Tseng et al., 2021;
79 Viana et al., 2020a, 2014, 2009; Winebrake et al., 2009). The same is true for the health
80 impacts of shipping and port-sourced emissions, which include stack emissions as well
81 as in-harbour transportation (on-road vehicles) and cargo handling (in industrial
82 harbours) (Broome et al., 2015; Corbett et al., 2007; Mueller et al., 2023; Sofiev et al.,
83 2018; US-EPA, 2009; Viana et al., 2020b; Winebrake et al., 2009). Marine transportation
84 is also responsible for 2-3% of global greenhouse (GHG) emissions, as it moves 80% of
85 traded goods across the globe. Due to globalisation, the contribution of seaborne
86 transport to global GHG emissions is predicted to increase to 17% by 2050 if left
87 unchecked (Schnurr and Walker, 2019).

88 Acknowledging the urgent need to tackle this emission source, the EU Green Deal
89 “Leading the transition to zero-emission maritime transport” calls to action for air quality
90 management in harbour areas across Europe, among other targets. Strategies to
91 minimise air quality impacts differ across harbours, as a function to the key contributing
92 sources: passenger harbours frequently focus on stack emissions, which may be
93 minimised through energy transition and shore-based power
94 (<https://www.portofrotterdam.com/en/port-future/energy-transition>), while industrial
95 harbours are more highly impacted in relative terms by port emissions (on-road vehicles,
96 handling of cargo materials) requiring tailored solutions (Minguillón et al., 2008), and
97 shipyards are impacted by on-road transport and emissions from vessel refit operations
98 (López et al., 2021).

99 Due to the variety of emission sources impacting harbour areas and their variability
100 (mostly spatial but also temporal), air quality monitoring in ports requires dedicated
101 strategies and instrumentation different to those typically implemented in urban areas.
102 The use of real-time, state-of-the-art scientific instrumentation for particulate and
103 gaseous pollutants is frequently not viable in ports due to its cost and the need for
104 scientific expertise to process the data generated. As a result, recent studies focus on
105 local-scale dispersion modelling tools and low-cost sensor technologies (Casazza et al.,
106 2019; Ding et al., 2021; Isakov et al., 2017; Schalm et al., 2022; Tryner et al., 2021; Zhou
107 et al., 2022), at times combined in an integrated air quality management tool (Merico et
108 al., 2019). Passive dosimeters have also been used (Environmental Health Directorate,
109 2016). Sensor technologies have shown varying degrees of accuracy for conventional

110 particulate and gaseous pollutants (PM_x, SO₂, NO_x, CO, O₃), depending on the sensing
111 devices and on their data processing and calibration algorithms. The limitations of sensor
112 technologies in terms of data quality and the concept of “fit for purpose” have been
113 abundantly reported in the literature (Amegah, 2018; Fung et al., 2019; Gerboles et al.,
114 2017; Hofman et al., 2022; Jayaratne et al., 2018; Kang et al., 2021; Li et al., 2022;
115 Malings et al., 2020; WMO, 2018). These tools are advantageous in terms of economic
116 cost, low maintenance and user-friendliness of their interfaces, which are high added
117 values for port authorities tasked with air quality management. Examples of commercial
118 sensor networks can be found in harbours in Estonia (Muuga harbour), Australia (Port of
119 Townsville, Freemantle Ports, Port Hedland), Canada (Ridley Coal Terminals) and Spain
120 (Bilbao and Balearian harbours).

121 In addition to conventional pollutants, air quality degradation in harbour areas sources
122 from specific emission sources which can only be traced using novel parameters such
123 as black carbon (BC), particle number concentrations (N) or volatile organic compounds
124 (VOCs). Monitoring of these novel air pollution metrics requires high-end instrumentation
125 (e.g., aethalometers, particle counters), typically designed for short-term monitoring and
126 able to provide high-quality real-time data at high temporal resolution. This kind of
127 instrumentation is the basis of air quality research in urban super-sites and regional
128 background networks such as RI-URBANS (<https://riurbans.eu>) and ACTRIS
129 (<https://www.actris.eu>), respectively.

130 In order to optimise routine air quality management in harbour areas, the present work
131 proposes that air quality monitoring should be based on the combination of scientific-
132 grade and cost-effective tools, applied with different temporal strategies. The long-term
133 deployment of cost-effective tools to monitor conventional pollutants, combined with
134 short-term measurements of novel metrics for hotspot identification, would facilitate the
135 simultaneous characterisation of (a) the broad variety of emission sources and air
136 pollutants emitted and (b) their spatio-temporal variability across harbour areas. The
137 synergies sourcing from combining both approaches would maximise the potential for air
138 quality improvement in harbour areas. The aim of this work was to test the approach
139 proposed in the fully operational industrial harbour of Castelló (Spain), in the Western
140 Mediterranean basin. While the integrated approach was tested in an industrial port, it is
141 expected that it may be applied to ports or terminals of any type, such as passenger or
142 cargo.

143
144
145
146

147 2. MATERIAL AND METHODS

148 2.1. Study area, monitoring locations and monitoring strategy

149 The study was carried out in the Castelló port (Spain), a fully-operational industrial port
150 in the Western Mediterranean. This harbour is a major provider of raw materials for the
151 ceramic cluster located in the region, which is the first exporter of ceramic tiles in the EU
152 and the second largest exporter worldwide, with an average annual turnover of around
153 3,500 million euros. During the study period (2021), the main activities in this port were
154 transport of bulk solids (around 10 million tonnes/year in 2021), specifically raw materials
155 for the ceramic industry (feldspars, clays, kaolin, etc.), petroleum coke, clinker,
156 ammonium sulphate and cereal, and a similar amount of bulk liquids linked to the refining
157 industry such as crude oil, fuel oil, gasoline, diesel and biodiesel oil. As a result, one of
158 the main activities in the port was the unloading and storage of powder materials and, to
159 a lesser extent the cargo of containers (Garrido, 2020). The transport of bulk liquids was
160 not the focus of the study given that all operations were carried out in a confined manner
161 through closed tanks and pipelines. Conversely, handling of bulk solids was mostly
162 performed in unconfined facilities, with subsequent impacts of fugitive particulate matter
163 emissions on air quality. It should be noted that best available techniques to prevent
164 these emissions are already in place in this harbour (Puertos del Estado, 2015).
165 Examples of these practices are: i) applied to docks: unloading of materials with higher
166 dustiness in hoppers instead of in piles (Table S1) and perimetral windbreak screens in
167 the unloading areas (Tiscar et al., n.d.); and ii) applied to trucks: load covering with
168 tarpaulins, weight control to prevent spillage, speed limit control and wheel washing
169 systems. Finally, in addition to these activities, other potential emission sources in the
170 port and surrounding areas are a biodiesel manufacturing plant, a petroleum coke
171 storage facility, a clinker milling plant, a gas-fired power station, a refinery, and a
172 chemical plant producing caprolactam and ammonium sulphate.

173 The study aimed to cover the full port area, which includes two main docks (Figure 1). In
174 total, 8 monitoring locations were selected where particulate and gaseous (NO₂)
175 pollutants were recorded during two weeks in July 2021. General information on the main
176 activities typically carried out and potential air pollution sources in the vicinity of each
177 location was provided by the port managers (Table 1). Due to its location at the end of
178 one of the docks (Figure 1), location Nr. 5 was selected to represent background
179 concentrations, especially during the weekend where activity is significantly reduced.
180 Meteorological data were obtained from the local air quality network (Generalitat
181 Valenciana, 2022).

182 Access to the harbour area was granted for the present study over a 2-week period. On
183 the basis of this time window, the monitoring strategy was defined with two main goals:
184 air pollutant mapping and hotspot characterisation. Air pollutant mapping across the
185 harbour was carried out using online monitors (low-cost sensors, see below) deployed
186 at fixed locations over the full 2-week period, and passive samplers (NO₂) deployed at
187 fixed locations over 2 sampling periods (5 workdays/week). In addition, hotspot
188 characterisation was based on the results from high-end instrumentation (see below),
189 which was at different locations during 45-60 minute periods on 2 different sampling
190 days. The use of high-end instrumentation was limited by their technical complexity (e.g.,
191 inability to be deployed outdoors and be left unattended).

192

193 **2.2. Low-cost sensors**

194 Low-cost sensors were used to map ambient air PM_{2.5} concentrations across the harbour
195 area. One sensor unit was deployed at each of the 8 monitoring locations (Figure 1), and
196 they operated continuously for 2 weeks reporting PM_{2.5} concentrations with a 2-minute
197 time resolution. The sensors selected were PurpleAir PA-II-SD (PurpleAir Inc., USA:
198 <https://www2.purpleair.com/>), which operate PMS-5003 sensing units at a 0.1 l/min air
199 flow driven by an internal fan. While the limitations of sensor technologies are well-known
200 (Jayaratne et al., 2018; WMO, 2018) and were considered in the present work, the
201 performance of the PurpleAir sensor has been assessed in previous works (Barkjohn et
202 al., 2022, 2020; Tryner et al., 2020; Wallace et al., 2021) and it was deemed adequate
203 for the purpose of the present study. The particle size targeted by the range of PA-II-SD
204 is 0.3 – 100 µm and the concentration range is 0 – 500 µg/m³. Even though the sensors
205 provide readings for PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁, in the present study only the PM_{2.5} size fraction
206 was used due to its higher precision when compared to other size fractions (Barkjohn et
207 al., 2022, 2020). The PA-II-SD also includes relative humidity, temperature and
208 atmospheric pressure sensors.

209 The PA-II-SD sensors include two PMS-5003 sensing units (A and B) in parallel for
210 quality assurance. Data quality was ensured following the strategy validated in previous
211 works (Malings et al., 2020; Wallace et al., 2021), based on the criterion that PM_{2.5}
212 estimates from the two sensor units within each monitor were required to agree within
213 30% of each other, corresponding to a precision $[\text{abs}(A-B)/(A+B)]$ of 0.130 (Wallace et
214 al., 2021). Datapoints with differences >30% were filtered out (12% of the dataset).

215 Prior to deployment in the Castelló harbour the PA-II sensors were inter-compared with
216 high-end monitoring instrumentation (Grimm180 laser spectrometer) by co-location in a
217 reference air quality monitoring station in Barcelona (Palau Reial) during 1.5 months.

218 Subsequently, in order to validate sensor performance when challenged with a similar
219 air pollution mix than in the Castelló harbour, the sensors were intercompared once again
220 in an urban background location in Castelló city (at the Institute for Ceramic Technology)
221 using a Grimm Mini-LAS spectrometer for 48 hours. The results of the intercomparisons
222 are provided in Supporting Information (Figures S1 and S2).

223

224 **2.3. Passive dosimeters for NO₂**

225 A total of 20 dosimeters for NO₂ (Gradko, UK) was deployed at locations 1 to 10 during
226 workdays (Monday to Friday) in two consecutive weeks (10 dosimeters per week).
227 Dosimeters trap NO₂ on a tri-ethanolamine impregnated filter, converting NO₂ into NO₂⁻.
228 After exposure, NO₂⁻ is quantified by ion chromatography (IC). Passive dosimeters have
229 proven to have high accuracy when deployed in urban and/or industrial environments
230 (Lorenzo-Sáez et al., 2021; Yu et al., 2008).

231

232 **2.4. High-end instrumentation**

233 The following high-end instruments were deployed over 45-60 minute periods
234 subsequently at each of the 8 monitoring locations, on 2 sampling days (1 per week):

- 235 - TSI NanoScan (SMPS Model 3910), monitoring particle size distributions from 10 to
236 420nm in 13 channels with a 1-min time resolution.
- 237 - Grimm Mini-LAS laser aerosol spectrometer (Mini-LAS 11-R), monitoring total and
238 size-segregated particle mass concentrations between 0.25 and 32 µm (monitoring
239 inhalable, thoracic and respirable particles, PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ concentrations), in
240 31 channels with a 6-s time resolution.

241 The NanoScan SMPS and Grimm laser spectrometers were deployed simultaneously at
242 all the monitoring locations.

243 Finally, two reference high-volume samplers (MCV, Spain) operating at 30 m³/h were
244 deployed over 24-h periods at monitoring location 1 (representative of truck traffic at the
245 entrance of the port) and location 6 (representative point of truck traffic in a loading and
246 unloading area of the harbour) during the first and second weeks, respectively. PM₁₀ and
247 PM_{2.5} samples were collected at each location, on 15 cm diameter quartz fibre filters. In
248 total, 4 PM₁₀ and 4 PM_{2.5} samples were collected at each location. During the weekend,
249 and in order to characterise background aerosols, the samplers were moved to location
250 5 (Figure 1), where 1 PM₁₀ and 1 PM_{2.5} 48-h samples were collected. PM mass
251 concentrations were determined by gravimetry under standard conditions (Mettler
252 Toledo AX205). Subsequently, the samples were analysed in the laboratory by ICP-MS
253 and ICP-AS after acid digestion to determine trace and major elements (Querol et al.,

254 2001). The organic and elemental carbon content (OC/EC) was determined using a
255 Sunset OCEC Analyzer.

256

257 **3. RESULTS**

258 **3.1. Sensor calibration and validation for mapping purposes**

259 Data quality validation and sensor re-calibration were carried out for the 8 individual PA
260 sensors by comparison with high-end instrumentation (laser spectrometers Grimm180 in
261 Barcelona and MiniLAS in Castelló). Results are shown in Figure 2. Given that the main
262 aim of monitoring with sensors was to obtain PM_{2.5} concentration maps of the harbour
263 area, the focus of the comparisons was placed on intra-unit variability. After initial filtering
264 of the data following the data quality checks in the literature (Malings et al., 2020; Wallace
265 et al., 2021), intra-unit comparability was shown to be high with a standard deviation
266 between sensors of <2 µg/m³ (over a mean concentration of 6.6 µg/m³) at the Barcelona
267 site (1.5-month duration). It should be noted that the ambient PM_{2.5} concentrations
268 recorded with the reference monitor were considered low for this location. During the
269 Castelló intercomparison, with a shorter duration (48h), the standard deviation between
270 sensor units was <1 µg/m³ (over a mean concentration of 11.6 µg/m³). As a result, the
271 comparability between sensor units was validated for the purpose of mapping PM_{2.5}
272 concentrations in the Castelló harbour.

273 In addition, Figure 2 shows the correlation coefficients between reference and sensor
274 (using the average for the 8 sensor units) PM_{2.5} concentrations, for both
275 intercomparisons. The individual correlation factors for each sensor (Figures S1 and S2
276 in Supporting Information) were R²>0.78 for the first intercomparison and R²>0.83, for
277 the second. For the average concentrations for the 8 sensors, R² coefficients were 0.87-
278 0.88 (Figure 2). In addition, the correlation equations obtained during both
279 intercomparison exercises showed a similar slope (Figure 2), thus supporting the
280 performance of the sensors which in both intercomparisons tended to overestimate
281 measured concentrations. For the subsequent data treatment, the sensor data were
282 corrected using the correlation equation obtained during the Barcelona intercomparison,
283 due to its longer duration and therefore stronger statistical representativity.

284

285 **3.2. Mapping of PM_{2.5} concentrations**

286 Mean ambient PM_{2.5} concentrations were monitored with PA-II sensors at the 8 locations
287 in Figure 1. In order to highlight the similarities and differences in PM_{2.5} across the
288 harbour, concentrations are presented normalised with regard to the average
289 concentrations over the two monitoring weeks (Figure 3, showing the ratio between the

290 average $PM_{2.5}$ concentrations at each location and the bi-weekly average for all
 291 locations, for week 1 and week 2, respectively). This approach was selected due to
 292 similarity in ambient concentrations during both weeks (week 1: 3.3-86.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 5-minute
 293 means vs. week 2: 4.5-95.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Stdev. week 1 = 14.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vs. 11.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ on week
 294 2). The absolute concentrations are reported in Table 2.

295

296 The assessment of the normalised values facilitated the identification of location 6 as the
 297 most significant $PM_{2.5}$ hotspot, as it consistently showed higher than average
 298 concentrations during both monitoring weeks (1.7 on week 1 and 1.2 on week 2). This
 299 location is the busiest truck traffic area in the harbour, as well as the main loading and
 300 unloading area for powder materials. A temporary hotspot was identified during week 1
 301 in location 2, with $PM_{2.5}$ concentrations 1.7 higher than the average while concentrations
 302 were lower than average (0.8) during week 2. The berthing information (Table S1)
 303 evidenced that the tons of material handled were comparable during both weeks (17000
 304 vs. 23000 tons), and therefore the differences in $PM_{2.5}$ concentrations could be due to
 305 differences in meteorological conditions (wind speed and direction; Figures S3 and S4
 306 in Supporting Information) and/or other port emissions. The variability across the
 307 remaining locations was relatively low, suggesting that $PM_{2.5}$ concentrations were
 308 impacted similarly by the overall background concentrations across the harbour. Thus,
 309 $PM_{2.5}$ concentrations were not especially sensitive to emissions from handling of
 310 powdered materials (due to their coarser size distribution), which is one of the main
 311 activities in the Castelló harbour (and frequently in industrial harbours).

312

313 **3.3. Mapping of NO_2 concentrations**

314 The same approach was applied to the assessment of NO_2 concentrations, as for $PM_{2.5}$.
 315 Results for NO_2 (Figure 4 and Table 3) evidenced a clear relationship between central
 316 area in the harbour, with more intense activity in terms of truck traffic, and NO_2
 317 concentrations. The highest ratios were recorded in locations 6 (1.3 / 1.4 for weeks 1
 318 and 2, respectively), 3 (1.3 / 1.6), and 2 (1.2 for week 1). Specifically, locations 6 and 3
 319 recorded the highest mean concentrations during both sampling weeks. Location 7 (1.1
 320 during week 1), in the vicinity of the central area, showed slightly higher concentrations
 321 than average, whereas locations 4, 5 and 8 recorded lower than average concentrations
 322 as they were less influenced by vehicular traffic emissions (furthest from truck traffic and
 323 loading and unloading operations). It should be noted that the NO_2 dosimeters reported
 324 concentrations with a 5-day temporal resolution, much coarser than in the case of $PM_{2.5}$.
 325 In spite of this, this relatively low-cost approach provided relevant information in terms of

326 mapping of NO₂ concentrations across the harbour, which proved useful for the port
327 managers for hotspot identification.

328

329 **3.4. Hotspot characterisation**

330 Subsequently to the mapping activity carried out using cost-effective and commercially
331 available instrumentation over 2 weeks, a further in-depth but short-term analysis was
332 implemented using high-end scientific instruments. The purpose of this analysis was to
333 characterise the particle emissions detected with the aim to identify their potential
334 emission sources, in view of the future implementation of targeted mitigation strategies.
335 As stated in the Methods section, it should be noted that the measurements in each
336 location were not simultaneously but subsequently collected, during 45-60 minute
337 periods, due to the availability of only one set of instruments. This is the opposite of the
338 approach used for PM_{2.5} and NO₂, for which low-cost monitors were deployed
339 simultaneously at 8 locations during 2 weeks.

340

341 **Ultrafine particles**

342 Ultrafine particle (UFP) concentrations showed major differences between the
343 measurements collected on both weeks, in terms of spatial variability and of absolute
344 concentrations. The highest concentrations (over a 45-60 minute period) were recorded
345 consistently at location 7, with 80273/cm³ (mean diameter D_p = 24 nm) on week 1 and
346 13278/cm³ (D_p = 32 nm) on week 2. While these concentrations may be considered not
347 especially high when compared to other occupational settings (e.g., >10⁵/cm³ in indoor
348 environments in industrial areas; López et al., 2023; Viitanen et al., 2017), it should be
349 noted that they were monitored in ambient air in the harbour. The concentrations
350 monitored are, in contrast, much higher than the mean annual concentrations in typical
351 urban locations under the influence of traffic emissions worldwide (8.0 × 10³/cm³ to
352 19.5 × 10³/cm³; de Jesus et al., 2019). The particle size distribution for this location
353 (Figure 5) evidenced high concentrations of <60 nm aerosols during the full monitoring
354 periods and in both weeks, in addition to slightly coarser aerosols (100-300 nm) during
355 the first week. This suggested the presence of a continuous emission source of UFP in
356 the area, which could be at least partly related a biodiesel production plant located in the
357 port area (Brahma et al., 2022; Caruso et al., 2015; Motevali et al., 2023) although other
358 contributions (section 2.1) cannot be ruled out. Volatile organic compound (VOC)
359 emissions and their subsequent nucleation were identified as a possible mechanism of
360 UFP generation in the area.

361 In addition to location 7, three other harbour areas showed markedly high UFP levels
 362 during week 2: locations 1, 2 and 6, all of them reporting UFP concentrations $>10000/\text{cm}^3$
 363 (Table 4). In all 3 cases (Figures 5 and S5 in Supporting Information), the aerosol size
 364 distribution showed the prevalence of particles <100 nm on average, and <60 nm during
 365 most of the monitoring period, suggesting vehicular emissions as a probable source.
 366 While location 6 had been previously identified through the $\text{PM}_{2.5}$ and NO_2 mapping as
 367 being strongly impacted by truck traffic (for loading and unloading operations), location
 368 1 was the main entrance/exit point to the harbour and was thus also under the influence
 369 of traffic emissions. As shown in Figure 1, location 2 was found in the vicinity of this exit
 370 and was also influenced by vehicular traffic inside the harbour (with high $\text{PM}_{2.5}$ and NO_2
 371 concentrations, Figures 3 and 4). Figures 5 and S6 highlight the clearly different aerosol
 372 size distributions monitored in the different locations (e.g., locations 1 and 8) during both
 373 periods, indicating the variability in emissions across different days and the need for
 374 monitoring with high-end instrumentation in order to understand these emission patterns.
 375

376 **PM_{10} aerosols**

377 As in the case of UFP, a further analysis was carried out aiming to understand the air
 378 quality impacts of handling of powdered materials as one of the key activities in the
 379 harbour. As discussed in previous sections, the assessment of $\text{PM}_{2.5}$ concentrations
 380 facilitated the identification of hotspot areas in the harbour, which were mostly related to
 381 combustion emissions (e.g., vehicular traffic inside the harbour, and emissions from the
 382 biodiesel plant). However, it was expected that coarse aerosols would also be emitted
 383 during handling operations. Results from targeted PM_{10} monitoring (Figure 6), shown as
 384 the ratio for each location with regard to the mean, provided a much clearer view of the
 385 coarse aerosol hotspot areas across the harbour. These were locations 3, 6 and 2, where
 386 concentrations were 3.6, 1.5 and 1.2 times higher than the harbour average, respectively
 387 (Figure 6 and Table 5). The concentrations recorded at location 3 were especially
 388 noteworthy, but it should be noted that they were monitored in a hotspot location and
 389 over a short-term period (45-60 min) and therefore should not be considered
 390 representative of the daily mean. Figure 6 evidences the large potential of the targeted
 391 measurements collected during this work, as they provided valuable information for
 392 action by the port authorities despite the high-cost and technical complexity of the high-
 393 end instrumentation used. In terms of the metrics used, PM_{10} seemed to be a more
 394 sensitive parameter to characterise the emissions from harbour activities such as
 395 handling of powdered materials, in contrast to $\text{PM}_{2.5}$.

396
 397

398 Chemical tracers

399 Finally, filter samples of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols were selectively collected in the
400 harbour: locations 1 and 6 representing in-port emissions during workdays, and location
401 5 representing background aerosols during the weekend. As in the case of the NanoScan
402 and Grimm monitors for particle size distribution and PM₁₀ mass concentrations,
403 respectively, high-volume samplers were only available at a limited number of locations
404 due to instrument availability and logistical complexity regarding instrument setup.
405 Because the number of samples was strongly limited (2 x 24-hour samples for PM₁₀ and
406 2 x 24-hour samples for PM_{2.5} in locations 1 and 6, respectively, and 1 x 48-hour sample
407 for PM₁₀ and 1 for PM_{2.5}, for location 5), the results presented in this section should be
408 considered only indicative.

409 The mean relative (%) chemical composition of aerosols sampled at the 3 locations is
410 summarised in Figure 7, for major (top) and trace (bottom) components. In terms of major
411 inorganic components, results evidenced relative similarities between locations 1 and 6
412 which clearly differed from the results obtained for background aerosols (BG, location 5)
413 which were strongly dominated by Na as tracer of marine aerosol (Na; >50% of major
414 components in PM₁₀ and PM_{2.5}, in comparison to <30% in locations 1 and 6). Conversely,
415 major contributors to coarse and fine particles in areas impacted by emissions from
416 handling of bulk solids (locations 1 and 6) were Al (27-44%) and Ca (19-28%), probably
417 resulting from solid bulk materials rich in Al (mainly clays and feldspars) and Ca (mainly
418 clinker and anhydrite) respectively, which were handled in the port during the study
419 period (Table S1 and Table S2 in Supporting Information).

420 Trace elements, while still showing major differences between in-port emissions
421 (locations 1 and 6) and background aerosols (location 5), presented a larger variability
422 than major components (Figure 7). Ti (25-57% and 70-72% of trace element
423 contributions in PM₁₀ and PM_{2.5} in locations 1 and 6, respectively) was highlighted as a
424 key tracer of harbour loading and unloading operations, which is consistent with the type
425 of materials (ceramic raw materials; Tables S1 and S2) handled in the Castelló harbour
426 (in clays the Ti is the highest trace element) and the fact that the level in location 6, more
427 influenced by material handling, was higher than in location 1 (more influenced by traffic)
428 Present in lower proportions, but also known tracers of road traffic (Zn, Cu and Ba)
429 (Johansson et al., 2009; Querol et al., 2004; Viana et al., 2008), and to some extent of
430 ceramic raw materials (Table S2) (Celades et al., 2022; Minguillon et al., 2013) were Zn
431 (4-30% of trace components), Ba (5-13%), Sr (2-7%) and Cu (4-11%), which showed
432 higher levels in the fraction PM_{2.5} and location 1 more influenced by traffic, that suggest
433 that the in-port traffic of trucks and shovels was the main source of these elements. The
434 high relative contributions recorded in the background location 5 (situated at the mouth

435 of the Port) from Zn (23-36% of trace element mass) and Cu (20-47%), may be explained
436 because this point was mainly influenced by shipping emissions (Isakson et al., 2001)
437 while the contribution from bulk solids handling was certainly limited (Ti values of 10-
438 25%). As stated above, due to the limited number of samples available these results
439 should only be considered indicative.

440 Finally, similar results were obtained for carbonaceous aerosols (Table S3 in Supporting
441 Information): organic (OC) and elemental carbon (EC) concentrations were always
442 higher in-port when compared to background aerosols, for both size fractions (ranging
443 between 1.65-4.28 $\mu\text{gOC}/\text{m}^3$ and 0.48-1.11 $\mu\text{gEC}/\text{m}^3$ in $\text{PM}_{2.5}$ in-port vs. 1.24 $\mu\text{gOC}/\text{m}^3$
444 and 0.17 $\mu\text{gEC}/\text{m}^3$ in $\text{PM}_{2.5}$ in the background). In addition, the higher OC concentrations
445 recorded in location 6 in fine and coarse aerosols (e.g., 4.26 $\mu\text{gOC}/\text{m}^3$ in $\text{PM}_{2.5}$) in
446 comparison to location 1 (1.65 $\mu\text{gOC}/\text{m}^3$) were consistent with handling of a corn
447 shipment in the former docking area (Table S1). As a result, in spite of the limited number
448 of samples available, the data obtained on organic aerosols contributed to the
449 identification of a specific shipment (in this case, of corn) as a key contributor to higher
450 UFP levels. Therefore, this example clearly shows how this methodology can be used to
451 characterise the impact of specific operations, as well as to propose and evaluate
452 preventive measures.

453

454 **CONCLUSIONS**

455 An integrated monitoring strategy is proposed to contribute to routine air quality
456 management in harbour areas. The strategy is based on the combination of scientific-
457 grade and cost-effective tools, applied with different temporal approaches to build on the
458 strengths of each of these types of instrumentation: while large-scale data can be
459 obtained from cost-effective tools for mapping purposes, the high-end instrumentation
460 provides robust air pollutant metrics for hotspot characterisation and subsequent
461 management. Testing this monitoring approach in the Castelló industrial harbour
462 provided the following key results:

- 463 - The combination of low-cost air quality sensors and passive dosimeters with the
464 analyses of the activities performed in the harbour and surrounding areas provided
465 valuable information to generate air pollution maps across the harbour, which
466 facilitated identification of hotspots (e.g., combustion from trucks and shovers) in
467 terms of $\text{PM}_{2.5}$ (location 6, and location 2 during week 1) and NO_2 (locations 3 and 6,
468 and 2 during week 1).
- 469 - The high-end scientific instrumentation, subsequently deployed for short-term
470 monitoring at target locations, facilitated source identification. For example, the
471 analysis of particle size distributions highlighted a nearby biodiesel facility as a

472 possible source of elevated particle number concentrations (up to 80000/cm³)
473 recorded at location 7. The particle number concentrations and size distribution
474 (mean diameter = 24 nm) registered suggested the influence of nucleation processes
475 from VOC emissions from the plant, and/or of combustion aerosols. In addition, high
476 OC concentrations at location 6 suggested the impact of a specific shipment (e.g.,
477 corn) on air quality in the area.

478 - PM₁₀ concentrations were a more sensitive marker of bulk solid emissions, in
479 comparison to PM_{2.5}, as it was shown in location 3. The comparison between PM₁₀
480 aerosols across the harbour provided a clearer indication of the emission hotspots
481 associated to powdered materials handling than PM_{2.5}. As a result, PM₁₀, could be
482 recommended as a relevant metric for monitoring to the port authorities, applying the
483 proposed short-term targeted monitoring approach.

484 - The chemical tracers of aerosols sampled across the harbour showed clear
485 differences between loading/unloading areas and background aerosols. Trace
486 element analysis of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols can provide valuable information for
487 source identification, although the longer time necessary to obtain results (due to the
488 need for analysis in laboratory) renders this metric less valuable for port authorities,
489 in the short-term.

490 - Polar plot analyses contributed to understanding differences in pollutant
491 concentrations across both monitoring weeks.

492 In sum, the integrated strategy proposed for air quality monitoring in harbour areas was
493 able to provide actionable results for air quality management by port managers, while (a)
494 reducing its cost through cost-effective instrumentation, and (b) generating high-quality
495 scientific results using a streamlined, short-term approach. While this approach builds
496 on the advantages of high-end and cost-effective instrumentation, the limitations of both
497 types of monitors should also be acknowledged: these are (a) low data quality of low-
498 cost sensors, if not adequately calibrated, and (b) high cost and technical complexity of
499 high-end instruments including challenging deployment in industrial scenarios. The
500 synergies sourcing from combining both approaches could maximise the potential for air
501 quality improvement in harbour areas. The results may be useful for industrial ports and
502 other types of ports, especially passenger and cargo harbours.

503

504

505

506

507

508 **ACKNOWLEDGEMENTS**

509 The authors gratefully acknowledge the extensive support received from the Port
510 Authority of Castelló (Port Castelló). This work was carried out in the framework of project
511 IDEALPORT (RTI2018-098095-B-C21). It was also supported by the Instituto
512 Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) (GAIA project, reference
513 IMAMCA/2023/1), the Spanish Ministry of Science and Innovation (Project CEX2018-
514 000794-S) and by AGAUR (project 2017 SGR41).

515

516 **Author credits**

517 M. López: Methodology, Fieldwork, Data analysis, Writing - original draft.

518 C. Giner: Fieldwork, Data analysis.

519 A. López Lilao: Fieldwork, Data analysis, Writing - review of initial and final drafts.

520 V. Sanfélix: Conceptualisation, Fieldwork, Writing - review of initial and final drafts.

521 E. Monfort: Conceptualisation, Fieldwork, Writing - review of initial and final drafts.

522 M. Viana: Conceptualisation, Data analysis, Writing - review of initial and final drafts.

523

524

525

526

527

528

529

530

531

532

533

534

535

536

537

538

539

540

541

542

543

544

545 **REFERENCES**

- 546 Amegah, A.K., 2018. Proliferation of low-cost sensors. What prospects for air
547 pollution epidemiologic research in Sub-Saharan Africa? *Environmental*
548 *Pollution* 241, 1132–1137. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.044>
- 549 Barkjohn, K.K., Gantt, B., Clements, A.L., 2020. Development and Application of
550 a United States wide correction for PM_{2.5} data collected with the PurpleAir
551 sensor. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 2020, 1–34.
552 <https://doi.org/10.5194/amt-2020-413>
- 553 Barkjohn, K.K., Holder, A.L., Frederick, S.G., Clements, A.L., 2022. Correction
554 and Accuracy of PurpleAir PM_{2.5} Measurements for Extreme Wildfire
555 Smoke. *Sensors* 22. <https://doi.org/10.3390/s22249669>
- 556 Brahma, S., Nath, B., Basumatary, B., Das, B., Saikia, P., Patir, K., Basumatary,
557 S., 2022. Biodiesel production from mixed oils: A sustainable approach
558 towards industrial biofuel production. *Chemical Engineering Journal*
559 *Advances* 10, 100284.
560 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100284>
- 561 Broome, R., Fann, N., Cristina, T., Fulcher, C., Duc, H., Morgan, G., 2015. The
562 health benefits of reducing air pollution in Sydney, Australia. *Environ Res*
563 143, 19–25.
- 564 Caruso, J.A., Zhang, K., Schroeck, N.J., McCoy, B., McElmurry, S.P., 2015.
565 Petroleum coke in the urban environment: a review of potential health
566 effects. *Int J Environ Res Public Health* 12, 6218–6231.
567 <https://doi.org/10.3390/ijerph120606218>
- 568 Casazza, M., Lega, M., Jannelli, E., Minutillo, M., Jaffe, D., Severino, V., Ulgiati,
569 S., 2019. 3D monitoring and modelling of air quality for sustainable urban
570 port planning: Review and perspectives. *J Clean Prod* 231, 1342–1352.
571 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.257>
- 572 Celades, I., 2013. Caracterización física, química, mineralógica y morfológica del
573 material particulado emitido por focos canalizados de la industria de
574 baldosas y fritas cerámicas. Universitat Jaume I, Castelló.
- 575 Celades, I., Sanfelix, V., López-Lilao, A., Gomar, S., Escrig, A., Monfort, E.,
576 Querol, X., 2022. Channeled PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ Emission Factors
577 Associated with the Ceramic Process and Abatement Technologies. *Int J*
578 *Environ Res Public Health* 19. <https://doi.org/10.3390/ijerph19159652>

- 579 Cesari, D., Genga, A., Ielpo, P., Siciliano, M., Mascolo, G., Grasso, F.M., Contini,
 580 D., 2014. Source apportionment of PM_{2.5} in the harbour–industrial area of
 581 Brindisi (Italy): Identification and estimation of the contribution of in-port ship
 582 emissions. *Science of The Total Environment* 497–498, 392–400.
 583 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.007>
- 584 Contini, D., Gambaro, A., Belosi, F., Pieri, S. de, Cairns, W.R.L., Donateo, A.,
 585 Zanotto, E., Citron, M., 2011. The direct influence of ship traffic on
 586 atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀ and PAH in Venice. *J Environ Manage* 92, 2119–
 587 2129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.01.016>
- 588 Corbett, J.J., Winebrake, J.J., Green, E.H., Kasibhatla, P., Eyring, V., Lauer, A.,
 589 2007. Mortality from Ship Emissions: A Global Assessment. *Environ Sci*
 590 *Technol* 41, 8512–8518. <https://doi.org/10.1021/es071686z>
- 591 de Jesus, A.L., Rahman, M.M., Mazaheri, M., Thompson, H., Knibbs, L.D., Jeong,
 592 C., Evans, G., Nei, W., Ding, A., Qiao, L., Li, L., Portin, H., Niemi, J. V.,
 593 Timonen, H., Luoma, K., Petäjä, T., Kulmala, M., Kowalski, M., Peters, A.,
 594 Cyrys, J., Ferrero, L., Manigrasso, M., Avino, P., Buonano, G., Reche, C.,
 595 Querol, X., Beddows, D., Harrison, R.M., Sowlat, M.H., Sioutas, C.,
 596 Morawska, L., 2019. Ultrafine particles and PM_{2.5} in the air of cities around
 597 the world: Are they representative of each other? *Environ Int* 129, 118–135.
 598 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.05.021>
- 599 Ding, H., Cai, M., Lin, X., Chen, T., Li, L., Liu, Y., 2021. RTVEMVS: Real-time
 600 modeling and visualization system for vehicle emissions on an urban road
 601 network. *J Clean Prod* 309. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127166>
- 602 Environmental Health Directorate, 2016. Port Hedland Air Quality Health Risk
 603 Assessment for Particulate Matter.
- 604 Eyring, V., Isaksen, I.S.A., Berntsen, T., Collins, W.J., Corbett, J.J., Endresen,
 605 O., Grainger, R.G., Moldanova, J., Schlager, H., Stevenson, D.S., 2010.
 606 Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping. *Atmos Environ* 44,
 607 4735–4771. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.059>
- 608 Feng, J., Zhang, Y., Li, S., Mao, J., Patton, A.P., Zhou, Y., Ma, W., Liu, C., Kan,
 609 H., Huang, C., An, J., Li, L., Shen, Y., Fu, Q., Wang, X., Liu, J., Wang, S.,
 610 Ding, D., Cheng, J., Ge, W., Zhu, H., Walker, K., 2019. The influence of
 611 spatiality on shipping emissions, air quality and potential human exposure in

- 612 the Yangtze River Delta/Shanghai, China. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 6167–
613 6183. <https://doi.org/10.5194/acp-19-6167-2019>
- 614 Fridell, E., Steen, E., Peterson, K., 2008. Primary particles in ship emissions.
615 *Atmos Environ* 42, 1160–1168.
616 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.042>
- 617 Fung, P.L., Zaidan, M.A., Sillanpää, S., Kousa, A., Niemi, J. v, Timonen, H.,
618 Kuula, J., Saukko, E., Luoma, K., Petäjä, T., Tarkoma, S., Kulmala, M.,
619 Hussein, T., 2019. Input-Adaptive Proxy for Black Carbon as a Virtual
620 Sensor. *Sensors* 20.
- 621 Garrido, L.M., 2020. The ceramic industrial districts of Castellón de la Plana and
622 Sassuolo, a historical and economic comparison. Universitat Jaume I.
623 Generalitat Valenciana, Calidad del Aire [WWW Document], 2022. URL
624 <https://agroambient.gva.es/es/web/calidad-ambiental/calidad-del-aire>
- 625 Gerboles, M., Spinelle, L., Borowiak, A., 2017. Measuring Air Pollution with Low-
626 Cost Sensors. Thoughts on the Quality of Data Measured by Sensors. Joint
627 Research Centre, EU Science Hub: Brussels, Belgium.
- 628 Hofman, J., Do, T.H., Qin, X., Bonet, E.R., Philips, W., Deligiannis, N., la Manna,
629 V.P., 2022. Spatiotemporal air quality inference of low-cost sensor data:
630 Evidence from multiple sensor testbeds. *Environmental Modelling &
631 Software* 105306.
632 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2022.105306>
- 633 Isakov, V., Barzyk, T., Arunachalam, S., Naess, B., Seppanen, C., Monteiro, A.,
634 Sorte, S., 2017. A web-based screening tool for near-port air quality
635 assessments. *Environmental Modelling & Software* 98, 21–34.
636 <https://doi.org/10.1016/J.ENVSOFT.2017.09.004>
- 637 Isakson, J., Persson, T.A., Lindgren, E.S., 2001. Identification and assessment of
638 ship emissions and their effects in the harbour of Göteborg, Sweden,
639 *Atmospheric Environment*.
- 640 Jayaratne, R., Liu, X., Thai, P., Dunbabin, M., Morawska, L., 2018. The influence
641 of humidity on the performance of a low-cost air particle mass sensor and
642 the effect of atmospheric fog. *Atmos Meas Tech* 11, 4883–4890.
643 <https://doi.org/10.5194/amt-11-4883-2018>

- 644 Johansson, C., Norman, M., Burman, L., 2009. Road traffic emission factors for
645 heavy metals. *Atmos Environ* 43, 4681–4688.
646 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.024>
- 647 Kang, Y., Aye, L., Ngo, T.D., Zhou, J., 2021. Performance evaluation of low-cost
648 air quality sensors: A review. *Science of The Total Environment* 151769.
649 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151769>
- 650 Lack, D.A., Corbett, J.J., 2012. Black carbon from ships: a review of the effects
651 of ship speed, fuel quality and exhaust gas scrubbing. *Atmos. Chem. Phys.*
652 12, 3985–4000. <https://doi.org/10.5194/acp-12-3985-2012>
- 653 Li, Y., Yuan, Z., Chen, L.-W.A., Pillarisetti, A., Yadav, V., Wu, M., Cui, H., Zhao,
654 C., 2022. From air quality sensors to sensor networks: Things we need to
655 learn. *Sens Actuators B Chem* 351, 130958.
656 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130958>
- 657 López, M., Lilao, A.L., Ribalta, C., Martínez, Y., Piña, N., Ballesteros, A., Fito, C.,
658 Koehler, K., Newton, A., Monfort, E., Viana, M., 2021. Particle release from
659 refit operations in shipyards: Exposure, toxicity and environmental
660 implication. *Science of The Total Environment* 804, 150216.
661 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150216>
- 662 López, M., López-Lilao, A., Romero, F., Pérez-Albaladejo, E., Pinteño, R., Porte,
663 C., Balasch, A., Eljarrat, E., Viana, M., Monfort, E., 2023. Size-resolved
664 chemical composition and toxicity of particles released from refit operations
665 in shipyards. *Science of The Total Environment* 880, 163072.
666 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163072>
- 667 Lorenzo-Sáez, E., Oliver-Villanueva, J.V., Lemus-Zúñiga, L.G., Coll-Aliaga, E.,
668 Castillo, C.P., Lavalle, C., 2021. Assessment of an air quality surveillance
669 network through passive pollution measurement with mobile sensors.
670 *Environmental Research Letters* 16. [https://doi.org/10.1088/1748-
671 9326/abe435](https://doi.org/10.1088/1748-9326/abe435)
- 672 Malings, C., Tanzer, R., Hauryliuk, A., Saha, P.K., Robinson, A.L., Presto, A.A.,
673 Subramanian, R., 2020. Fine particle mass monitoring with low-cost sensors:
674 Corrections and long-term performance evaluation. *Aerosol Science and
675 Technology* 54, 160–174. <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1623863>
- 676 Merico, E., Dinoi, A., Contini, D., 2019. Development of an integrated modelling-
677 measurement system for near-real-time estimates of harbour activity impact

- 678 to atmospheric pollution in coastal cities. *Transp Res D Transp Environ* 73,
679 108–119. <https://doi.org/10.1016/J.TRD.2019.06.009>
- 680 Merico, E., Donateo, A., Gambaro, A., Cesari, D., Gregoris, E., Barbaro, E., Dinoi,
681 A., Giovanelli, G., Masieri, S., Contini, D., 2016. Influence of in-port ships
682 emissions to gaseous atmospheric pollutants and to particulate matter of
683 different sizes in a Mediterranean harbour in Italy. *Atmos Environ* 139, 1–10.
684 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.024>
- 685 Merico, E., Gambaro, A., Argiriou, A., Alebic-Juretic, A., Barbaro, E., Cesari, D.,
686 Chasapidis, L., Dimopoulos, S., Dinoi, A., Donateo, A., Giannaros, C.,
687 Gregoris, E., Karagiannidis, A., Konstandopoulos, A.G., Ivošević, T., Liora,
688 N., Melas, D., Mifka, B., Orlić, I., Poupkou, A., Sarovic, K., Tsakis, A., Giua,
689 R., Pastore, T., Nocioni, A., Contini, D., 2017. Atmospheric impact of ship
690 traffic in four Adriatic-Ionian port-cities: Comparison and harmonization of
691 different approaches. *Transp Res D Transp Environ* 50, 431–445.
692 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trd.2016.11.016>
- 693 Minguillón, M.C., Arhami, M., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2008. Seasonal and
694 spatial variations of sources of fine and quasi-ultrafine particulate matter in
695 neighborhoods near the Los Angeles–Long Beach harbor. *Atmos Environ*
696 42, 7317–7328.
697 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.036>
- 698 Moldanová, J., Fridell, E., Winnes, H., Holmin-Fridell, S., Boman, J., Jedynska,
699 A., Tishkova, V., Demirdjian, B., Joulie, S., Bladt, H., Ivleva, N.P., Niessner,
700 R., 2013. Physical and chemical characterisation of PM emissions from two
701 ships operating in European Emission Control Areas. *Atmos. Meas. Tech.* 6,
702 3577–3596. <https://doi.org/10.5194/amt-6-3577-2013>
- 703 Motevali, A., Hooshmandzadeh, N., Fayyazi, E., Valipour, M., Yue, J., 2023.
704 Environmental Impacts of Biodiesel Production Cycle from Farm to
705 Manufactory: An Application of Sustainable Systems Engineering.
706 *Atmosphere (Basel)* 14. <https://doi.org/10.3390/atmos14020399>
- 707 Mueller, N., Westerby, M., Nieuwenhuijsen, M., 2023. Health impact
708 assessments of shipping and port-sourced air pollution on a global scale: A
709 scoping literature review. *Environ Res* 216, 114460.
710 <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.114460>

- 711 Murena, F., Mocerino, L., Quaranta, F., Toscano, D., 2018. Impact on air quality
712 of cruise ship emissions in Naples, Italy. *Atmos Environ* 187, 70–83.
713 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.056>
- 714 Nguyen, P.N., Woo, S.H., Kim, H., 2022. Ship emissions in hotelling phase and
715 loading/unloading in Southeast Asia ports. *Transp Res D Transp Environ*
716 105. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2022.103223>
- 717 Puertos del Estado, G. de E., n.d. Ports 4.0 [WWW Document]. URL
718 <https://www.puertos.es/es-es/Paginas/ports40.aspx>
- 719 Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N.,
720 Massagué, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in
721 the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmos Environ* 35, 6407–
722 6419. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00361-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00361-2)
- 723 Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Rodriguez, S., Artiñano, B., Salvador, P.,
724 Garcia Do Santos, S., Fernandez Patier, R., Ruiz, C.R., De La Rosa, J.,
725 Sanchez De La Campa, A., Menendez, M., Gil, J.I., 2004. Speciation and
726 origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *J Aerosol Sci* 35, 1151–1172.
727 <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.04.002>
- 728 Schalm, O., Carro, G., Lazarov, B., Jacobs, W., Stranger, M., 2022. Reliability of
729 Lower-Cost Sensors in the Analysis of Indoor Air Quality on Board Ships.
730 *Atmosphere (Basel)* 13. <https://doi.org/10.3390/atmos13101579>
- 731 Schnurr, R.E.J., Walker, T.R., 2019. Marine Transportation and Energy Use.
732 Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences.
733 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09270-8>
- 734 Sofiev, M., Winebrake, J.J., Johansson, L., Carr, E.W., Prank, M., Soares, J.,
735 Vira, J., Kouznetsov, R., Jalkanen, J.-P., Corbett, J.J., 2018. Cleaner fuels
736 for ships provide public health benefits with climate tradeoffs. *Nat Commun*
737 9, 406. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02774-9>
- 738 Sorte, S., Rodrigues, V., Borrego, C., Monteiro, A., 2019. Impact of harbour
739 activities on local air quality: A review. *Environmental Pollution* 113542.
740 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113542>
- 741 Tiscar, J.M., Sanfélix, V., Monfort, E., Giner, C., Celades, I., Rubio, M.J., López,
742 I., n.d. Ponencia 16 eficacia del uso de pantallas para la reducción de las
743 emisiones de pm10 en zonas portuarias.

- 744 Tryner, J., L'Orange, C., Mehaffy, J., Miller-Lionberg, D., Hofstetter, J.C., Wilson,
745 A., Volckens, J., 2020. Laboratory evaluation of low-cost PurpleAir PM
746 monitors and in-field correction using co-located portable filter samplers.
747 *Atmos Environ* 220, 117067.
748 [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117067](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117067)
- 749 Tryner, J., Phillips, M., Quinn, C., Neymark, G., Wilson, A., Jathar, S.H., Carter,
750 E., Volckens, J., 2021. Design and testing of a low-cost sensor and sampling
751 platform for indoor air quality. *Build Environ* 206, 108398.
752 <https://doi.org/10.1016/J.BUILDENV.2021.108398>
- 753 Tseng, Y.L., Wu, C.H., Yuan, C.S., Bagtasa, G., Yen, P.H., Cheng, P.H., 2021.
754 Inter-comparison of chemical characteristics and source apportionment of
755 PM_{2.5} at two harbors in the Philippines and Taiwan. *Science of the Total*
756 *Environment* 793. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148574>
- 757 US-EPA, 2009. Proposal to designate an emission control area for nitrogen
758 oxides, sulfur oxides and particulate matter. Technical support document,
759 chapter 3: impacts of shipping emissions on air quality, health and the
760 environment. U.S. Environmental Protection Agency (Ed.), Assessment and
761 Standards Division.
- 762 Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., dos Santos, S.G.,
763 Herce, M.D., Fernández-Patier, R., 2009. Chemical tracers of particulate
764 emissions from commercial shipping. *Environ Sci Technol* 43.
765 <https://doi.org/10.1021/es901558t>
- 766 Viana, M., Hammingh, P., Colette, A., Querol, X., Degraeuwe, B., Vlieger, I.D.,
767 van Aardenne, J., 2014. Impact of maritime transport emissions on coastal
768 air quality in Europe. *Atmos Environ* 90.
769 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.046>
- 770 Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke,
771 P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C.,
772 Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A.,
773 Maenhaut, W., Hitzemberger, R., 2008. Source apportionment of particulate
774 matter in Europe: A review of methods and results. *J Aerosol Sci.*
775 <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>
- 776 Viana, M., Leeuw, F. de, Bartonova, A., Castell, N., Ozturk, E., González Ortiz,
777 A., 2020a. Air quality mitigation in European cities: Status and challenges

- 778 ahead. Environ Int 143, 105907.
779 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105907>
- 780 Viana, M., Rizza, V., Tobías, A., Carr, E., Corbett, J., Sofiev, M., Karanasiou, A.,
781 Buonanno, G., Fann, N., 2020b. Estimated health impacts from maritime
782 transport in the Mediterranean region and benefits from the use of cleaner
783 fuels. Environ Int 138, 105670.
784 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105670>
- 785 Viitanen, A.K., Uuksulainen, S., Koivisto, A.J., Hämeri, K., Kauppinen, T., 2017.
786 Workplace measurements of ultrafine particles-A literature review. Ann Work
787 Expo Health 61, 749–758. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxx049>
- 788 Wallace, L., Bi, J., Ott, W.R., Sarnat, J., Liu, Y., 2021. Calibration of low-cost
789 PurpleAir outdoor monitors using an improved method of calculating PM_{2.5}.
790 Atmos Environ 256. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118432>
- 791 Winebrake, J.J., Corbett, J.J., Green, E.H., Lauer, A., Eyring, V., 2009. Mitigating
792 the health impacts of pollution from oceangoing shipping: an assessment of
793 low-sulfur fuel mandates. Environ Sci Technol 43, 4776–4782.
794 <https://doi.org/10.1021/es803224q>
- 795 WMO, 2018. Low-cost sensors for the measurement of atmospheric composition:
796 overview of topic and future applications.
- 797 Yu, C.H., Morandi, M.T., Weisel, C.P., 2008. Passive dosimeters for nitrogen
798 dioxide in personal/indoor air sampling: A review. J Expo Sci Environ
799 Epidemiol. <https://doi.org/10.1038/jes.2008.22>
- 800 Zhou, F., Fan, Y., Zou, J., An, B., 2022. Ship emission monitoring sensor web for
801 research and application. Ocean Engineering 249.
802 <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2022.110980>
803

804 **FIGURE CAPTIONS**

805 **Figure 1.** Map of the Castelló harbour (Spain), indicating the monitoring/sampling
 806 locations and the pollutants monitored in each of them.

807 **Figure 2.** Intercomparison of the 8 individual PA sensors with high-end instrumentation
 808 (a Grimm180 laser spectrometer previously calibrated against EU-reference gravimetric
 809 data), by co-location in the Palau Reial monitoring station in Barcelona (Spain).

810 **Figure 3.** Map of PM_{2.5} concentrations (recorded with PA-II-SD sensors) at the different
 811 locations, reported as the ratio between monitored concentrations and average
 812 concentrations across locations and over the full period.

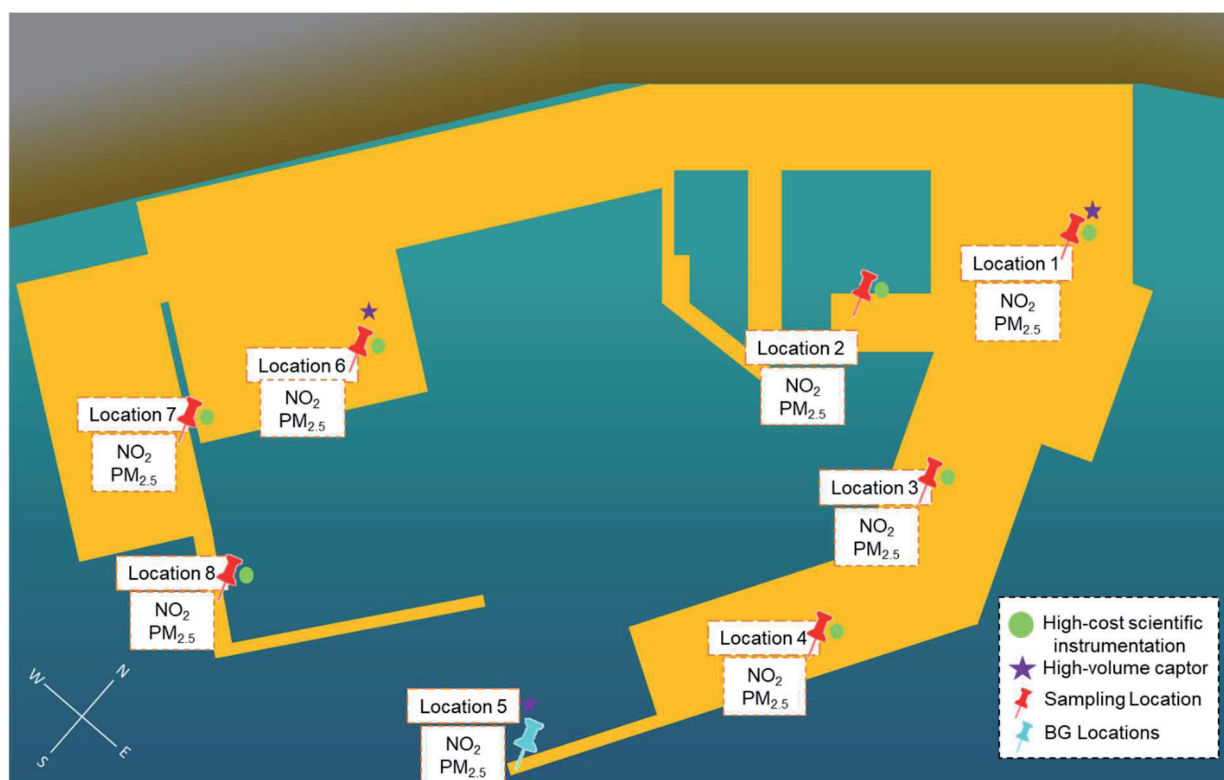
813 **Figure 4.** Map of NO₂ concentrations (measured with dosimeters) at the different
 814 locations, reported as the ratio between measured concentrations and average
 815 concentrations across locations and over the full period.

816 **Figure 5.** Particle size distribution (range 20–420 nm) monitored during 45-60 minutes
 817 at locations 1 and 7 in weeks 1 and 2.

818 **Figure 6.** Map of PM₁₀ concentrations (measured by laser spectrometry) at the different
 819 locations, reported as the ratio between monitored concentrations and average
 820 concentrations across locations and over the full period.

821 **Figure 7.** Mean relative (%) chemical composition of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols sampled
 822 at locations 1, 6 and 5: major (top) and trace (bottom) components.

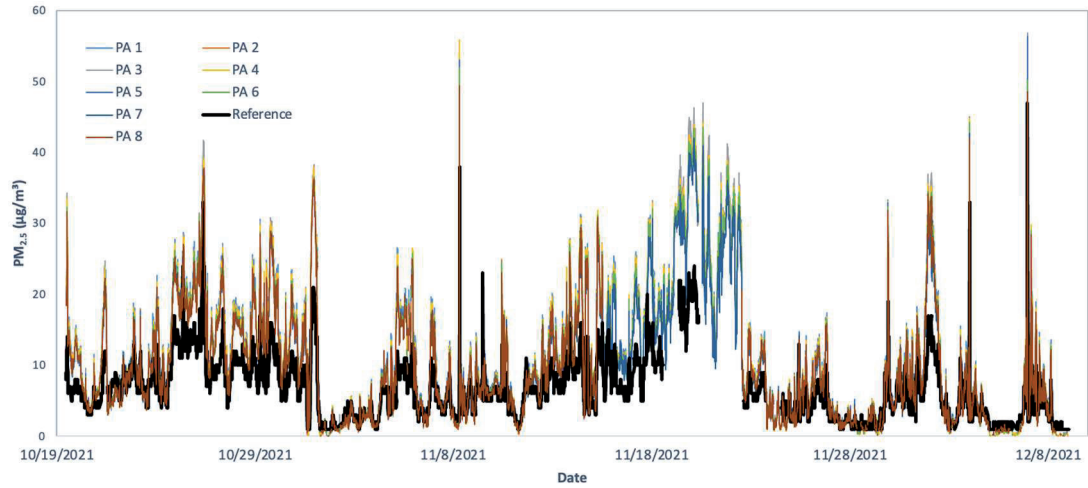
823



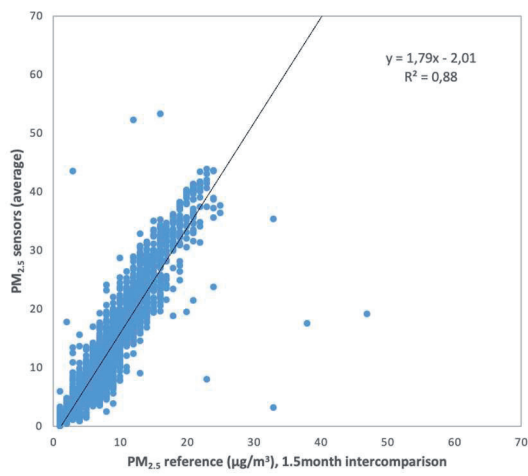
824

825 Figure 1.

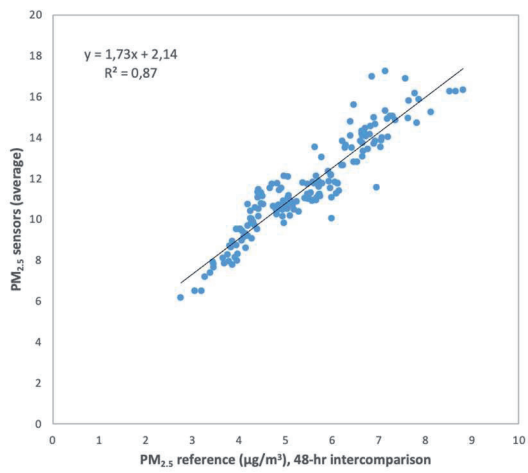
826



827



828

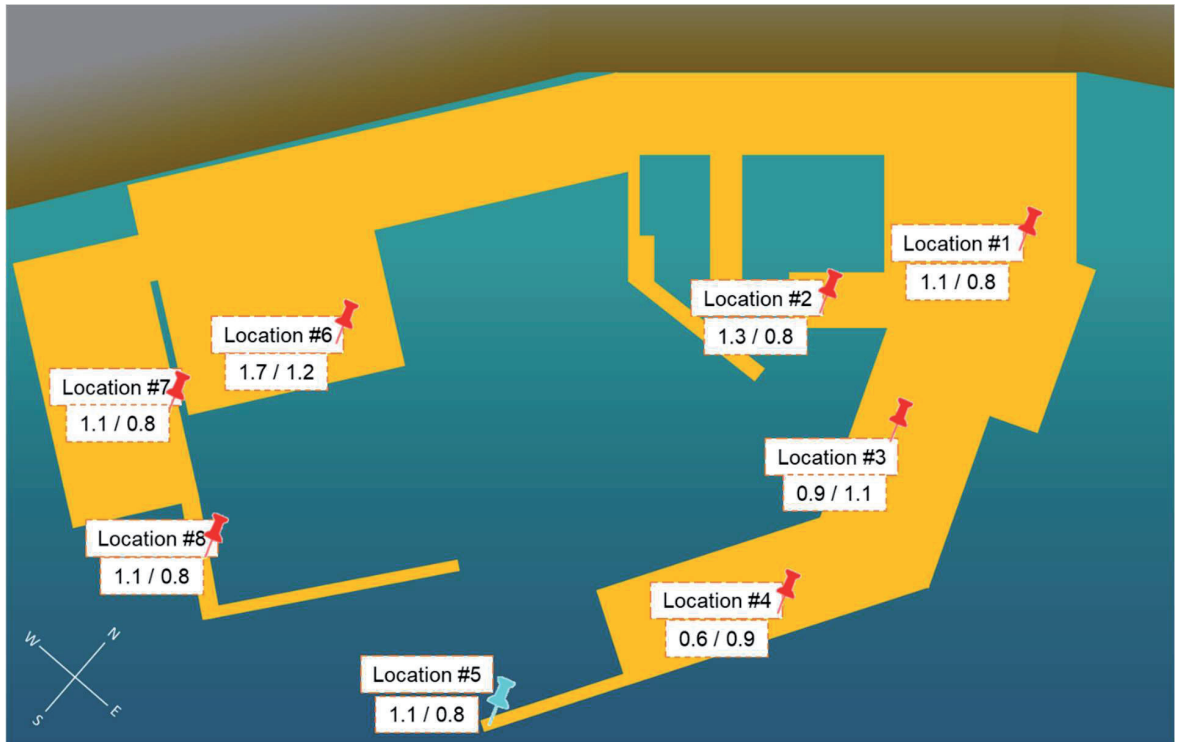


829

830

Figure 2.

831



832

833 Figure 3.

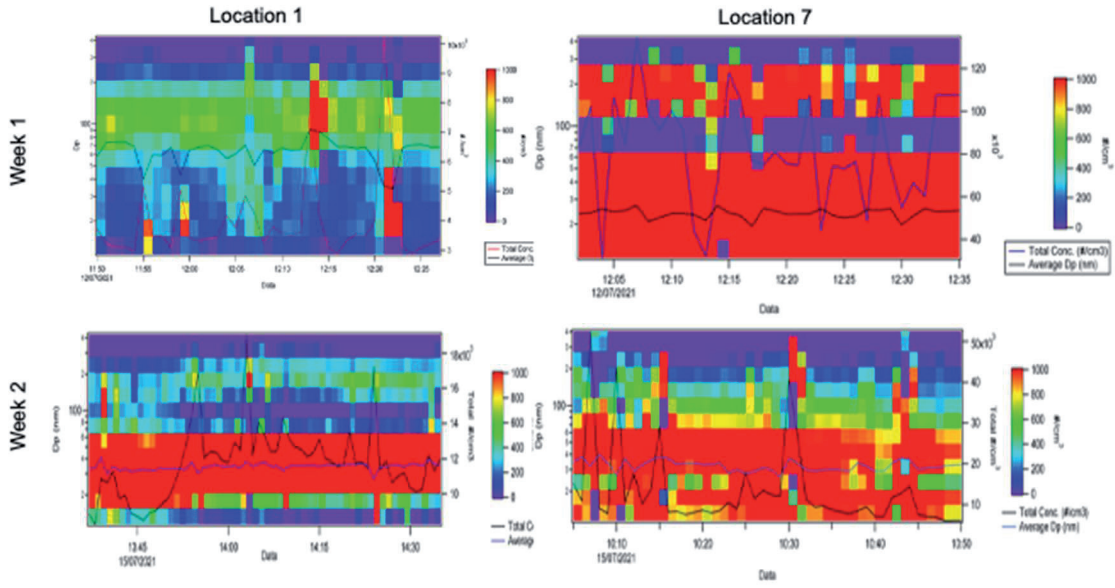
834



835

836 Figure 4.

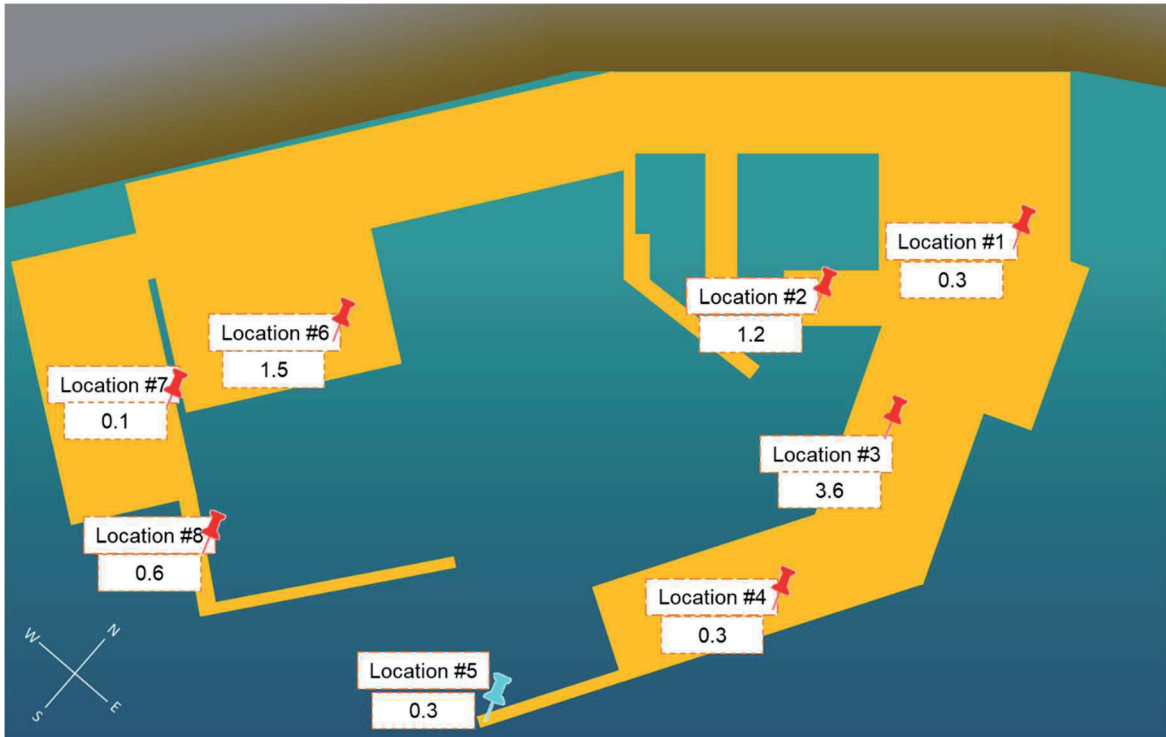
837



838

839

Figure 5.



840

841

842

Figure 6.

843

844

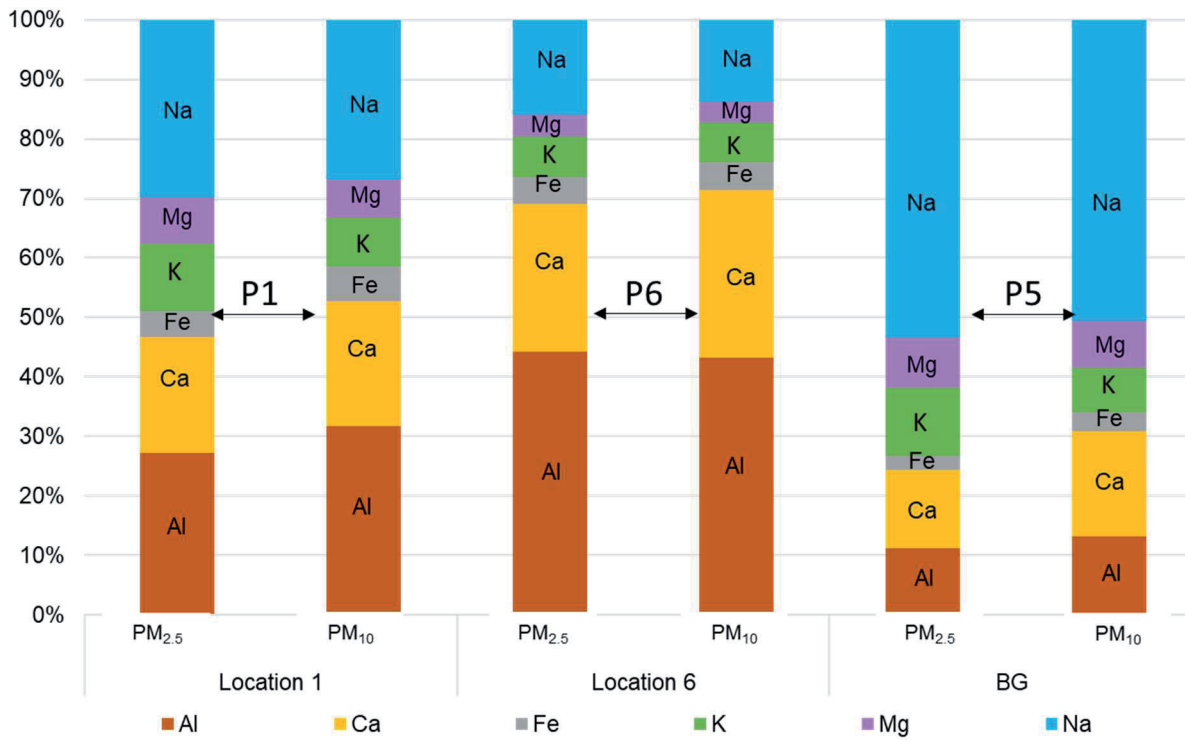
845

846

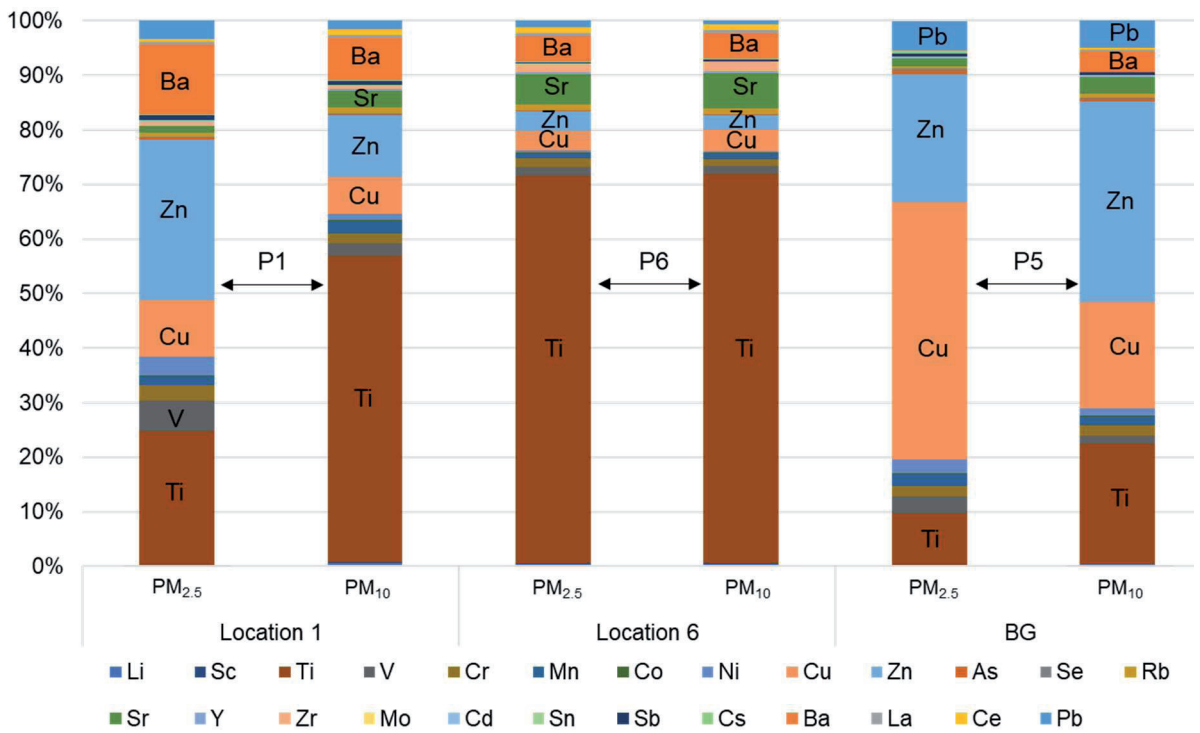
847

848

849



850
851



852
853
854 Figure 7.
855
856
857

858 Table 1. Main characteristics of each study location and main activities carried out in
 859 their vicinity.

Location	Main activities	Location	Main activities
1	Main entrance/exit to the harbour	5	Background, major influence from sea spray
2	Handling and transport of bulk solids	6	Handling and high transport of bulk solids
3	Handling and transport of bulk solids	7	Proximity to a biodiesel facility
4	Container harbour handling and transport	8	Unloading material for chemical industry (biodiesel facility and refinery)

860

861 Table 2. Mean daily PM_{2.5} concentrations recorded with PA-II-SD sensors at each
 862 location, during both weeks, and the ratio between each location and the average for all
 863 locations for the full period. StDev.: standard deviation.

	PM _{2.5} : Week 1					PM _{2.5} : Week 2				
	Average (µg/m ³)	Max. (µg/m ³)	Min. (µg/m ³)	StDev.	PM _{2.5} /bi-weekly mean	Average (µg/m ³)	Max. (µg/m ³)	Min. (µg/m ³)	StDev.	PM _{2.5} /bi-weekly mean
Location 1	21.3	86.9	3.3	14.5	1.1	15.7	95.3	4.5	11.3	0.8
Location 2	25.9	81.1	3.5	18	1.3	16.3	60.7	4.3	10.6	0.8
Location 3	16.7	64.6	3	10.2	0.9	20.9	60.7	7.7	9.5	1.1
Location 4	12.2	39.5	3	7.9	0.6	16.5	126.7	4.3	12.3	0.9
Location 5	21.9	88	3.4	16.8	1.1	15.1	76.8	4	10.2	0.8
Location 6	32.2	92.5	3	19.9	1.7	23	90.5	4.6	11.2	1.2
Location 7	21.9	72.7	5	14.7	1.1	15.5	59.6	6.2	9.2	0.8
Location 8	20.6	77.9	3.9	14.4	1.1	14.6	73.8	4.6	9.3	0.8

864

865

866 Table 3. Mean weekly NO₂ concentrations measured using passive dosimetry at each
 867 location, and the ratio between each location and the average for all locations for the full
 868 period.

	NO ₂ : Week 1		NO ₂ : Week 2	
	Average (µg/m ³)	NO ₂ /bi-weekly mean	Average (µg/m ³)	NO ₂ /bi-weekly mean
Location 1	30.9	1.0	34.7	1.1
Location 2	37.9	1.2	30.2	1.0
Location 3	41.2	1.3	50.4	1.6
Location 4	23.6	0.8	23.5	0.7
Location 5	14.7	0.5	25.9	0.8
Location 6	40.9	1.3	42.9	1.4
Location 7	33.9	1.1	29.5	0.9
Location 8	19.5	0.6	18.2	0.6

869

870

871 Table 4. Mean and maximum ultrafine particle (UFP) concentrations (particle number
 872 concentration, PN) and mean diameter (Dp) monitored using a TSI Nanoscan-SMPS
 873 during 45-60 min periods, at different locations. StDev.: standard deviation.

	UFP: Week 1						UFP: Week 2					
	Average		Max.		StDev		Average		Max.		StDev	
	PN (#/cm ³)	Dp (nm)	PN (#/cm ³)	Dp (nm)	PN (#/cm ³)	Dp (nm)	PN (#/cm ³)	Dp (nm)	PN (#/cm ³)	Dp (nm)	PN (#/cm ³)	Dp (nm)
Location 1	3924	64	10216	91	1443	12	11750	34	19015	41	2054	2
Location 2	3297	69	4997	91	610	12	10860	37	33398	49	6333	4
Location 3	4604	71	11136	93	1898	10	7029	37	15063	44	2941	4
Location 4	4967	63	8800	71	1210	5	6229	32	8263	46	1056	5
Location 5	7354	55	9757	62	1059	4	4226	29	5178	34	636	3
Location 6	3880	70	7057	76	650	6	11320	39	28956	87	5290	10
Location 7	80273	24	134134	27	25041	2	13278	32	52334	40	10056	3
Location 8	3517	71	3963	74	192	2	4920	31	6732	35	685	2

874

875

876

877 Table 5. Mean and maximum PM₁₀ concentrations monitored using a Grimm Mini-LAS
 878 spectrometer during 45-60 min periods, at different locations. StDev.: standard deviation.

PM₁₀ (µg/m³): 12-07-2021				
	Average	Max.	Min.	StDev.
Location 1	37.1	85.0	16.4	16.0
Location 2	131.6	368.1	44.4	75.8
Location 3	391.8	1194.1	120.8	254.9
Location 4	28.4	135.4	13.0	21.5
Location 5	30.4	272.9	11.9	43.2
Location 6	158.7	828.2	11.5	145.0
Location 7	14.1	25.7	10.3	3.8
Location 8	67.0	446.1	15.2	95.2

879

SUPPORTING INFORMATION

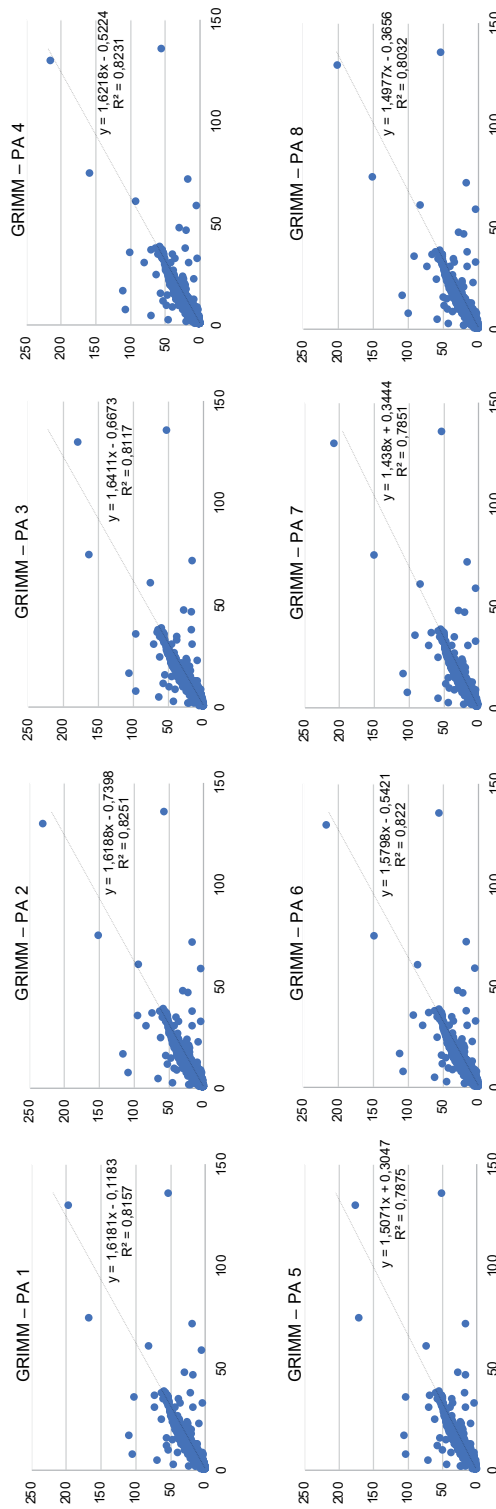


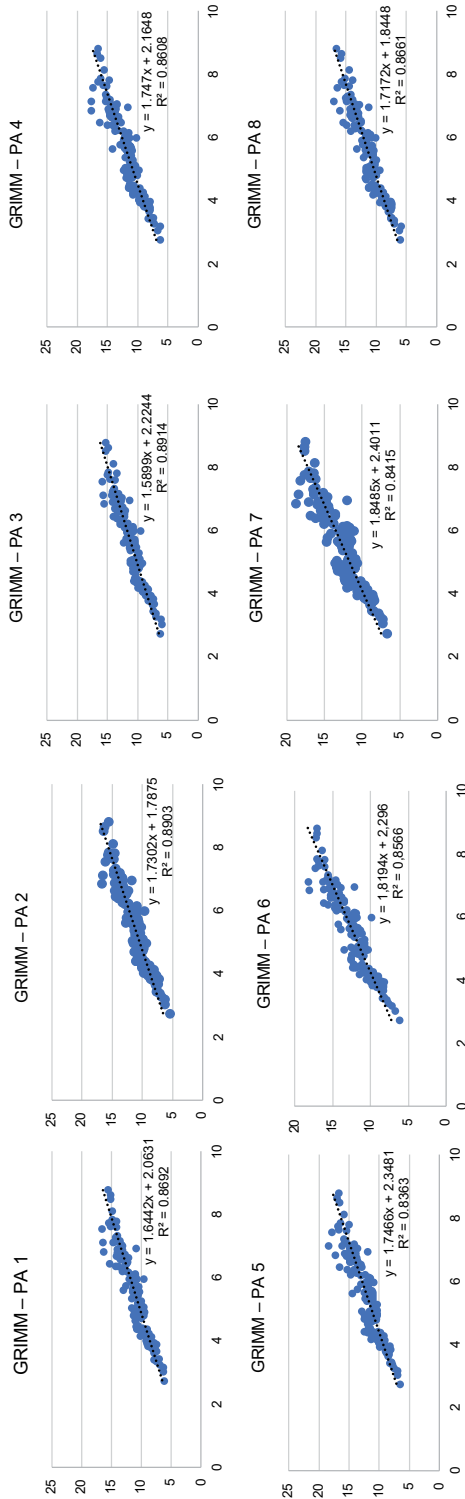
Figure S1. Intercomparison between the different PA-II-SD sensors and the internal reference (Grimm 180 spectrometer) at the Barcelona Palau Reial air quality monitoring station.

880

881

882

883



884
885 *Figure S2. Intercomparison between the different PA-II-SD sensors and the internal reference (Grimm mini-LAS spectrometer) at the Institute for Ceramic*
886 *Technology in Castelló (Spain).*
887
888

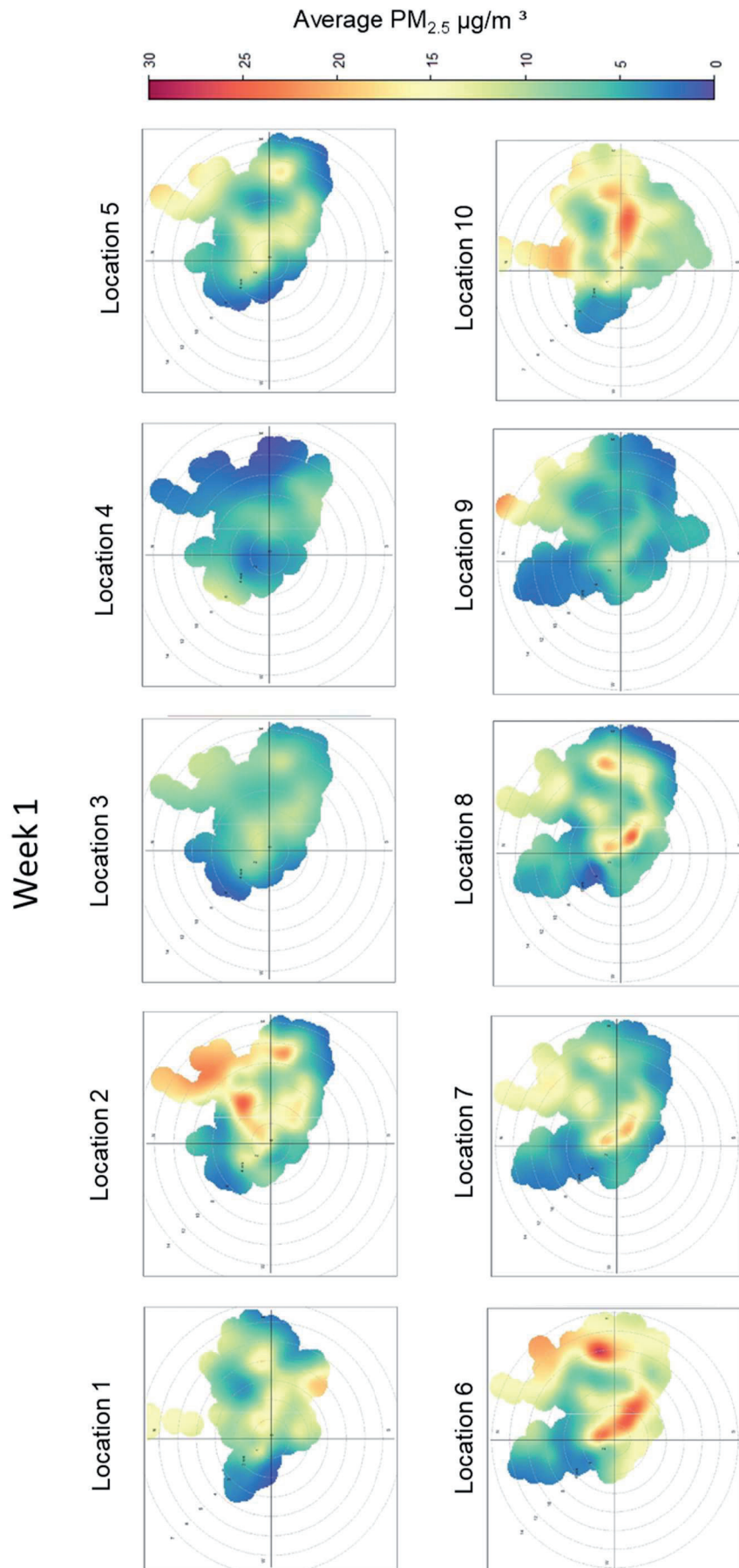
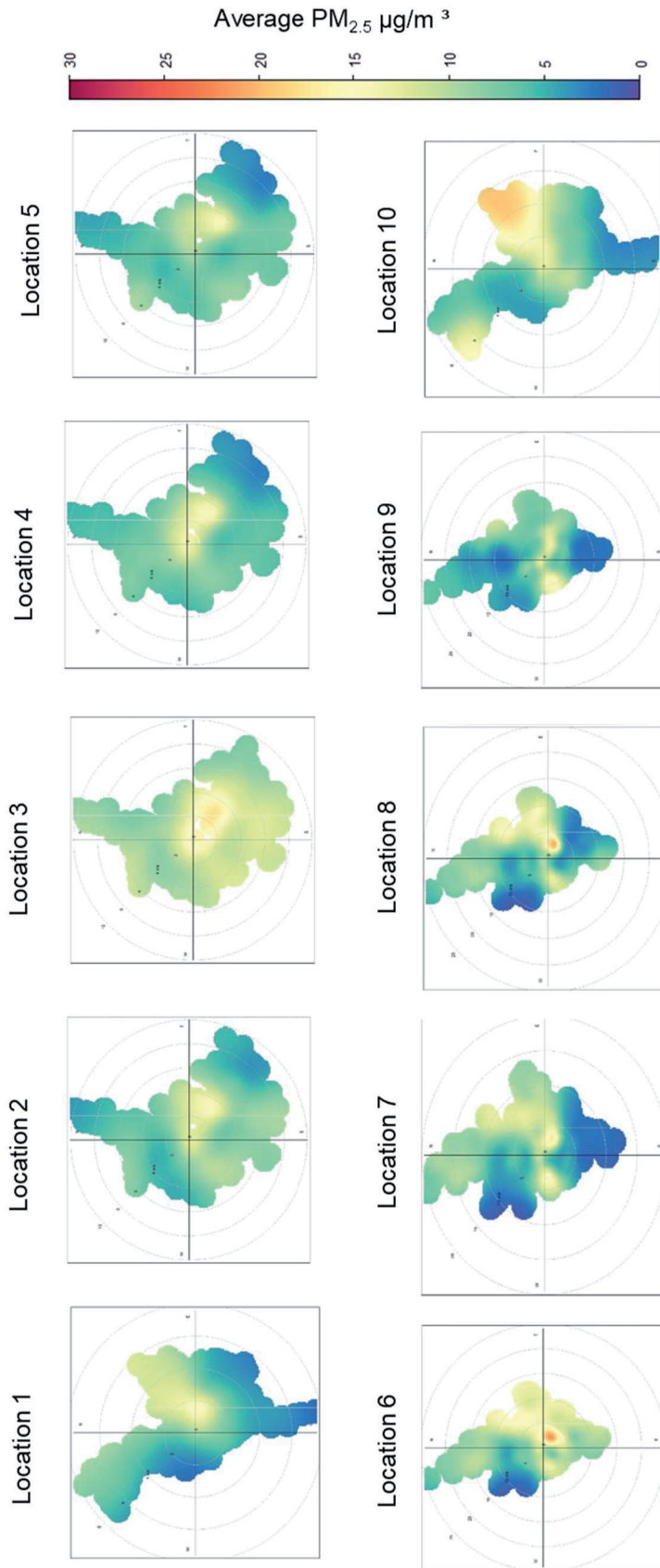


Figure S3. Polar plot analysis for PM_{2.5} concentrations at the Castelló harbour (week 1).

889
890
891

Week 2



892
893
894
895

Figure S4. Polar plot analysis for PM_{2.5} concentrations at the Castelló harbour (week 2).

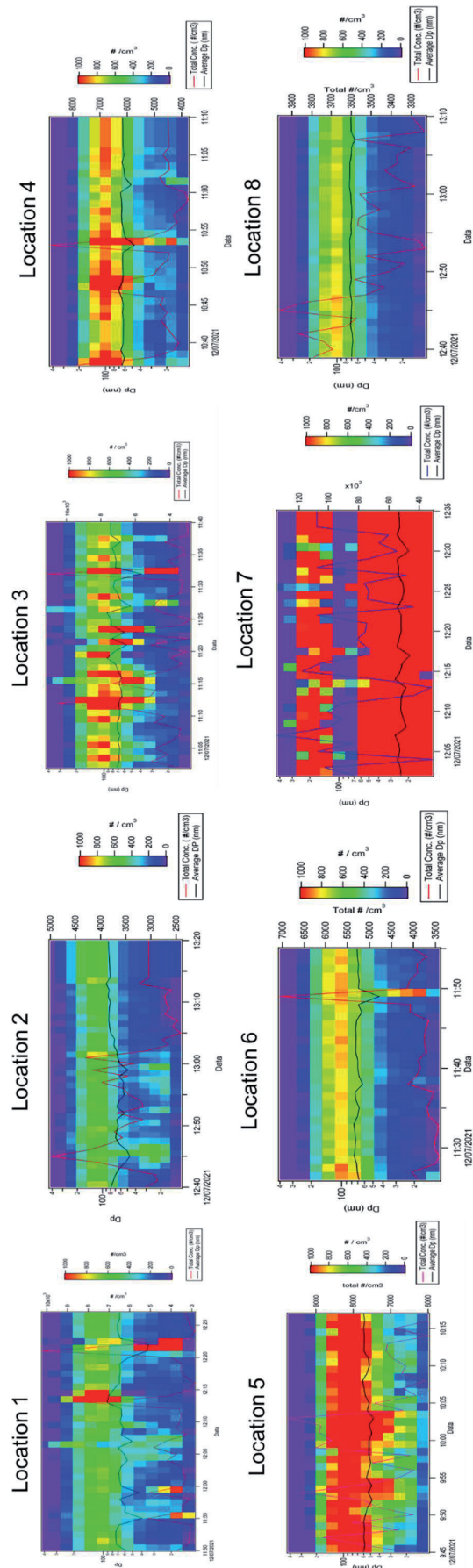


Figure S5. Particle size distribution (range 20–420 nm) monitored during 45-60 minutes at locations 1-8 on 12/07/2021.

896

897

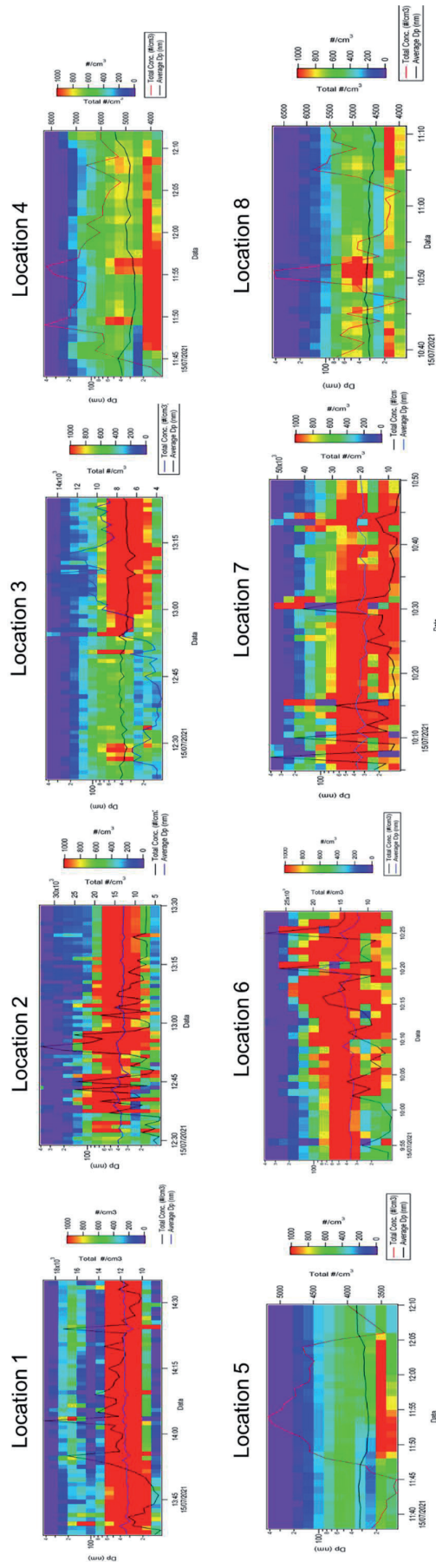
898

899

900

901

Week 2 (15/07/2021)



178

902

Figure S6. Particle size distribution (range 20–420 nm) monitored during 45-60 minutes at locations 1-8 on 15/07/2021.

903

904

905

906 Table S1: Unloading activities of the port with the materials that were unloaded and the tonnes of these for each location in both weeks.

Location	Handling activities	Materials handled	Tons/week
Week 1	2	Crane + hopper + truck	Feldspar 7700
		Crane + stockpile + shoved + truck	Clay 3150
		Crane + hopper + truck	Clay 7200
	3	Crane + hopper + truck	Feldspar 48000
		Crane + stockpile + shoved + truck	Clay 14252
		Crane + hopper + truck	Clinker 31600
6	Crane + stockpile + shoved + truck	Clay 130000	
	Crane + hopper + truck	Borates 2000	
4	Crane + stockpile + shoved + truck	Clay 37250	
	Crane + stockpile + shoved + truck	Clay 6040	
2	Crane + stockpile + shoved + truck	Feldspar 13200	
	Conveyor + truck	Ammonium sulphate 4050	
	Crane + hopper + truck	Potash 3300	
Week 2	3	Crane + stockpile + shoved + truck	Clay 35460
		Crane + hopper + truck	Feldspar 44300
		Crane + stockpile + shoved + truck	Feldspar 3150
		Crane + hopper + truck	Soda 5000
	6	Crane + shoved + truck	Anhydrite (calcium sulphate) 27500
		Crane + hopper + truck	Corn 68000
5	Crane + hopper + truck	Urea 5400	

907

908

Table S2: Chemical composition of the most handled materials in the study period (Celades, 2013 and data provided by companies)

Major elements (%)	Clay 1	Clay 2	Clay 3	Feldspars 1	Feldspars 2	Clinker 1	Anhydrite
SiO ₂	66.8	70.1	75.3	-	-	21.7	0.11
Al ₂ O ₃	23.8	25.0	26.9	17.4	18.3	3.70	0.05
Fe ₂ O ₃	1.14	0.859	0.941	0.114	0.050	3.65	0.03
CaO	0.215	0.128	0.245	0.728	0.700	64.09	40.8
MgO	0.402	0.316	0.579	0.114	0.039	4.81	0.08
Na ₂ O	0.314	0.437	0.541	10.4	10.8	0.20	0.02
K ₂ O	2.13	2.58	2.47	0.429	0.273	0.47	0.01
ZrO ₂	0.024	0.026	0.027	0.001	0.001	n.a.	n.a.
Li ₂ O	0.026	0.029	0.012	0.001	0.0005	n.a.	n.a.
PbO	0.003	0.004	0.004	0.001	0.0004	n.a.	<0.01
P ₂ O ₅	0.042	0.055	0.057	0.165	0.099	0.068	< 0.01
SO ₃	-	-	-	-	-	-	57.8
Trace elements (mg/kg)	Clay 1	Clay 2	Clay 3	Feldspars 1	Feldspars 2	Clinker 1	Anhydrite
Ti	7971	8271	8271	1402	647	1319	40.
Ba	376	466	573	45	269	n.a.	n.a.
Zn	96	64	24	8	4	n.a.	2
S	678	211	153	< 100	< 98	1552	-
Cr	94	84	107	< 25	< 25	21	4
Mn	33	32	17	13	9	890	193
Ni	33	20	21	< 1	< 1	58	2
Cu	43	29	39	3	1	2	3
As	7	10	8	7	6	n.a.	<1

Se	2	2	1	<1	<1	n.a.	<5
Rb	115	158	122	13	6	n.a.	n.a.
Sr	109	128	174	158	196	n.a.	1522
Cd	<1	<1	<1	<1	<1	n.a.	<5
Sn	4	15	6	3	2	n.a.	n.a.
Sb	1	3	2	<1	<1	n.a.	n.a.
Cs	14	51	22	<1	<1	n.a.	n.a.
Hf	5	6	6	<1	<1	n.a.	n.a.
Tl	<1	1	1	<1	<1	n.a.	n.a.
U	4	5	6	1	<1	n.a.	n.a.

910

911 (n.a.: not available data)

912

913 Table S3: Mean concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) aerosols sampled at locations 1, 6 and 5.

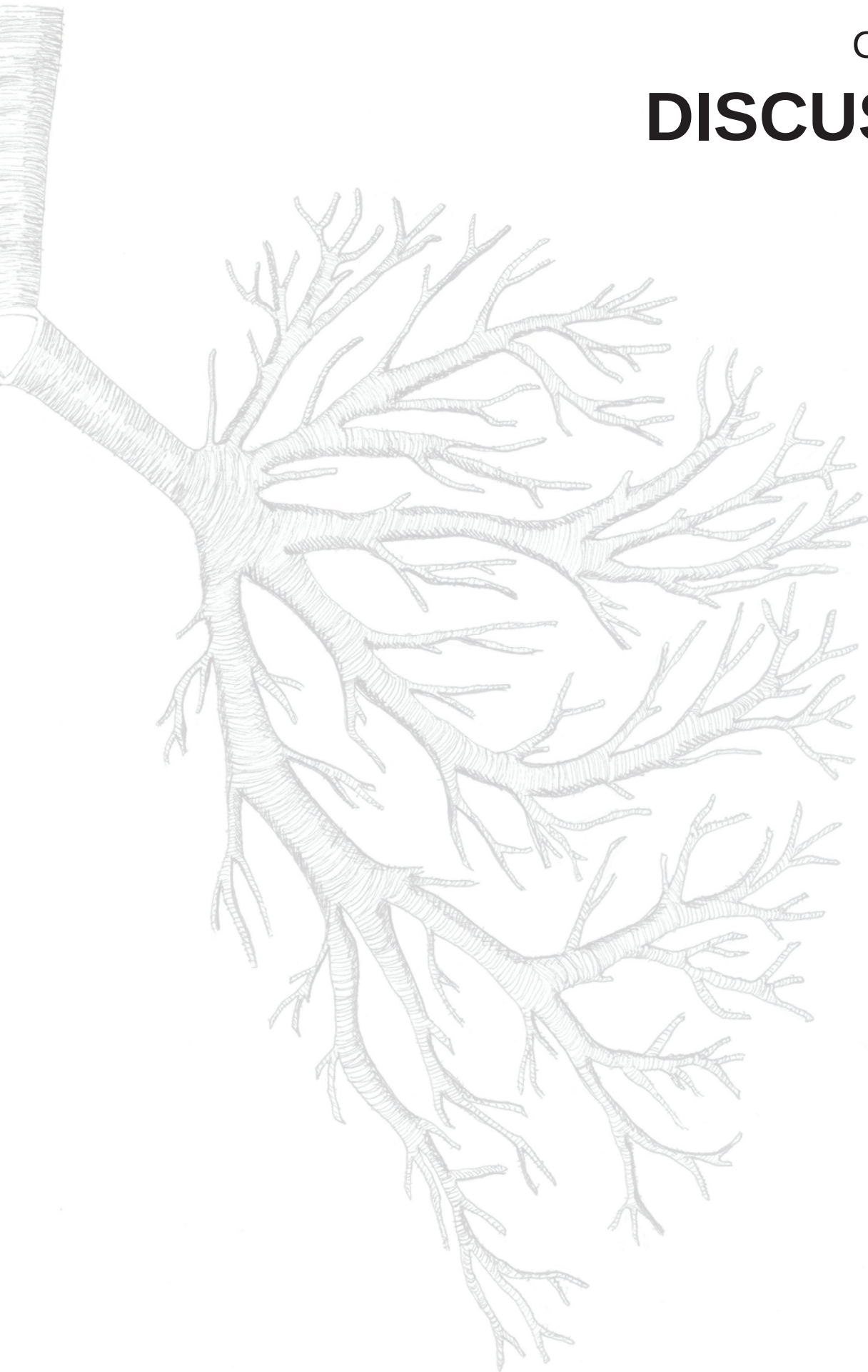
		Daily mean mean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
		OC	EC	TC	Ratio EC/TC	Ratio OC/EC	
PM_{2.5}	Location 1	1.65	0.48	2.12	0.22	3.47	
	Background	1.24	0.17	1.42	0.12	7.11	
	Location 6	4.28	1.11	5.38	0.21	3.85	
PM₁₀	Location 1	2.82	0.64	3.46	0.19	4.39	
	Background	1.48	0.39	1.86	0.21	3.83	
	Location 6	10.39	1.64	12.02	0.14	6.34	
Uncertainty ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
		OC unc.	EC unc.	TC unc.	-	-	
PM_{2.5}	Location 1	0.22	3.47	0.10	-	-	
	Background	0.15	0.04	0.18	-	-	
	Location 6	0.24	0.08	0.31	-	-	
PM₁₀	Location 1	0.16	0.05	0.22	-	-	
	Background	0.17	0.06	0.23	-	-	
	Location 6	0.54	0.10	0.64	-	-	

914

915

Capítulo 5

DISCUSIÓN



5. DISCUSIÓN

Este apartado plantea integrar los resultados obtenidos en las distintas publicaciones que se han realizado en la presente Tesis Doctoral teniendo en cuenta los objetivos presentados anteriormente. En concreto se abordan los procesos de generación de emisiones durante las actividades industriales que se han estudiado (sector portuario y reciclaje de residuos electrónicos) así como la caracterización de los aerosoles, con especial énfasis en las nanopartículas, y nuevas estrategias de muestreo evaluadas en escenarios industriales reales. Asimismo, se valoran las limitaciones que se identificaron a lo largo de los experimentos y campañas de muestreo de esta Tesis, con el fin de avanzar en la investigación sobre las nanopartículas y la exposición profesional en la industria. También se evalúan distintas estrategias de mitigación que se han aplicado a escala industrial, clasificadas según la pirámide de la jerarquía de control de riesgos laborales (OSHA, 4500.1; Figura 1.3)

La discusión se presenta atendiendo a los objetivos establecidos:

5.1. Procesos de liberación de partículas y caracterización de las emisiones

5.1.1. Mecanismos de emisión de nanopartículas

La emisión de partículas en los diferentes escenarios se originó a causa de distintos procesos y de distintas fuentes, que se discuten en detalle en los artículos. En este apartado se resumen brevemente los principales procesos identificados en los escenarios estudiados en la Tesis que producen la liberación de NP, al ser el principal contaminante objeto de estudio:

- o **Mecanismo 1: liberación en procesos de recubrimiento con pintura aplicada por pulverización que contienen ENP como nanoaditivos**

En las campañas realizadas en las carpas industriales de reparación de embarcaciones en el puerto recreativo de Mallorca (Artículos I y III), de acuerdo con los datos facilitados por la empresa, se llevaron a cabo aplicaciones de recubrimientos por pulverización (pinturas e imprimaciones aplicadas en spray) que contenían ENP. Este tipo de partículas se identificó (Artículo III) porque presentaban una morfología regular y con una composición química enriquecida con nanoaditivos (como el caso del Cu), como se explica posteriormente en la caracterización fisicoquímica de muestras.

o **Mecanismo 2: liberación en lijado mecánico para la preparación de superficies**

En las campañas se planteó la cuestión de la posible liberación de ENP, no sólo durante la aplicación de recubrimientos en los que se había identificado la presencia de ENP, sino durante las tareas de preparación de superficies que pudieran contener nanoaditivos (por un anterior uso de pinturas ya secas que contenían este tipo de partículas) que se encontraban embebidos en el recubrimiento. Para ello se recogieron muestras ambientales de material particulado en distintas operaciones mecánicas (lijado de superficies manual y con herramientas mecánicas), para realizar una caracterización posterior en laboratorio. De los resultados obtenidos cabe destacar que en las muestras recogidas se detectaron ENP liberadas durante estos tratamientos. Estos resultados indican la necesidad de controlar la presencia de NP no sólo cuando se aplican pinturas conteniendo ENP, sino que su tratamiento posterior debe realizarse tomando las precauciones oportunas para evitar una ulterior exposición a dichas ENP.

o **Mecanismo 3: liberación de NP en procesos mecánicos de corte de metales**

En las campañas realizadas en la planta de reciclado de residuos electrónicos (Artículo II) se identificó una fuente significativa de liberación de NP incidentales, el corte mecánico de metales. Dado que en este proceso no se realizaba ninguna operación de tratamiento químico ni térmico, los resultados obtenidos evidenciaron la generación de NP en la zona donde se realizaban estas operaciones.

o **Mecanismo 4: liberación de NP debido al uso de motores diésel de vehículos**

En los escenarios industriales de la planta de tratamiento de residuos electrónicos y en el puerto industrial, se ha detectado la presencia significativa de NP originadas por los motores térmicos de los vehículos y maquinaria utilizada en esas instalaciones, fundamentalmente equipada con motores diésel (Artículo II y IV).

o **Mecanismo 5: generación de NP en zonas colindantes con liberación de COVs**

En el puerto de Castelló (Artículo IV) se identificó como fuente potencial de NP las emisiones de una planta de generación de biodiesel localizada al lado de la zona portuaria. El mecanismo de emisión más probable fue la combinación de una emisión de COVs y de emisiones de combustión de la planta mediante un proceso de nucleación formando así NP.

A parte de los cinco mecanismos identificados anteriormente, se planteó la posibilidad de que existiera un mecanismo adicional, como la posible emisión de ENP por procesos térmicos a la hora de lijar el casco del barco. Durante las actividades de mantenimiento de yates (Artículos I y III), tanto en taller como en las carpas, una de las principales operaciones fue la

preparación de las superficies para realizar posteriormente los tratamientos de imprimación correspondientes, siendo la operación más importante desde el punto de vista de la generación de emisiones el lijado de superficies, sobre todo el lijado mecánico porque implica la aplicación intensiva de energía. En un principio en este escenario se postuló que la operación de lijado mecánico intenso podría causar un calentamiento de la superficie tratada, lo que podría dar lugar a la existencia de un mecanismo de emisión térmico adicional al mecánico. Para averiguar este extremo, se utilizó una cámara termográfica tomando imágenes en radiación infrarroja durante las operaciones de lijado mecánico (Figura 5.1), y en ningún caso se observó un calentamiento significativo ni de la superficie ni de los elementos del equipo mecánico, por lo que se descartó este mecanismo térmico de emisión, concluyéndose que el material particulado en este proceso es fundamentalmente de origen mecánico y usado como nanoaditivo (mecanismo 1 y 2 comentado anteriormente).

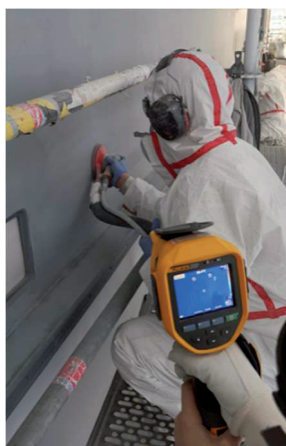


Figura 5.1. Toma de imágenes con cámara termográfica durante el lijado mecánico del casco de una embarcación para observar posibles calentamientos locales.

5.1.2. Concentraciones de exposición

Los escenarios estudiados, como se ha descrito en la metodología, se pueden clasificar según su grado de confinamiento en tres tipos: confinados, semiconfinados y abiertos. En cada uno de estos escenarios la ventilación (natural y/o forzada) desempeña un papel clave a la hora de evaluar las concentraciones en número y masa de las distintas partículas que se han emitido en cada escenario.

En la Tabla 5.1 se presentan en forma de matriz para los diferentes tipos de escenarios los rangos de las diferentes concentraciones de la fracción nanométrica (número y diámetro), fracciones micrométricas (en masa según diámetros de corte), así como las concentraciones de dos parámetros asociados al uso de vehículos con motores de combustión (carbono negro

(BC) y NO₂). En todos los casos, los datos se han tomado con tiempos promedios de 6 a 8h, es decir, cercanos al tiempo de exposición de una jornada laboral estándar (8h/día).

Tabla 5.1: Rangos de los promedios de las distintas variables analizadas en la Tesis en cada escenario.

Artículo	Escenario confinado	Escenario semiconfinado	Escenario Abierto	Valores límite o referencia	
	I, II, III	I, II	IV	E.P ^a	C.A ^b
Ventilación	Forzada	Natural + Forzada	Natural	Diario (8h/d)	Diario (24h/d)
N (#/cm ³)	1.2 x10 ⁴ - 39x10 ⁴	2.6x10 ⁴ - 14x10 ⁴	0.3x10 ⁴ - 8x10 ⁴	2 - 4x10 ⁴	0.1- 1x10 ⁴
D _p (nm)	24 - 52	20 - 32	24 - 87		
PM _{2.5} (µg/m ³)	100 - 277	25 - 135	6 - 32		25
Respirable (µg/m ³)	958 - 1114	87 - 967	7 - 98	3000	
PM ₁₀ (µg/m ³)	3 - 72056	60 - 3356	10 - 392		45
Inhalable (µg/m ³)	915 - 10915	800 - 1637	53 - 1082	10000	
BC (µg/m ³)	1734 - 13716	2399 - 12974	-		
NO ₂ (µg/m ³)	-	-	13 - 50	960	20

^a E.P: Exposición profesional

^b C.A.: Calidad de aire

Estos datos pueden permitir realizar una primera valoración de los niveles de los diferentes contaminantes. Para ello resulta de gran interés tener presente en los escenarios confinados y semiconfinados los valores límite de exposición profesional (Tabla 1.3 del capítulo Introducción), mientras que en los escenarios en espacios abiertos además se deben comparar con la legislación de calidad de aire ambiente. No obstante, esta comparación solo es indicativa de los niveles, pero no se puede llevar a cabo una valoración estricta del cumplimiento legal, que queda fuera del alcance de este trabajo centrado en conocer los procesos y las características de las emisiones generadas, por ello no se han seguido los protocolos establecidos en la legislación correspondiente (ubicación de equipos, distancias, caudales de muestreo, tiempos de muestreo, etc.), además algunos de los parámetros estudiados carecen de valores límite. Teniendo presentes las consideraciones precedentes, a continuación, se comentan los resultados obtenidos y mostrados en la Tabla 5.1:

o Ventilación

En una primera observación global de los datos se puede apreciar como las concentraciones promedio diarias tanto en masa como en número en escenarios confinados son más elevadas que en los otros escenarios, a pesar de que se corresponden con actividades muy diferentes. Esta observación no puede generalizarse al estudio de las operaciones individuales, de hecho, en el análisis de detalle incluido en los artículos se observan niveles muy diferentes para escenarios similares, lo que se traduce en unos valores promedio (Tabla 5.1) con intervalos relativamente amplios y que muestran un cierto grado de solapamiento. Teniendo en cuenta la legislación de exposición profesional podríamos interpretar los datos de los escenarios confinados y semiconfinados según los límites establecidos por los distintos decretos y los espacios abiertos según la legislación de calidad de aire ambiente. Hay que tener en cuenta que los datos no son proporcionales a niveles de exposición legislados ya que los equipos no están a menos de 1 m de los trabajadores y además el rango de tiempo muestreado es muy inferior a lo que dicta la legislación. No obstante, a pesar de estas limitaciones, se puede concluir que la ventilación por sí misma no es suficiente para alcanzar valores bajos de exposición, pero sí que es un factor determinante a tener en cuenta para minimizar la exposición a agentes químicos, sobre todo a medida que aumenta el grado de confinamiento de los escenarios.

o Nanopartículas

Los datos utilizados en este trabajo para caracterizar las nanopartículas han sido la concentración en número de partículas (N) y el diámetro promedio (D_p), determinados utilizando diferentes técnicas en cada escenario por los que no son estrictamente comparables, pero sí permiten obtener una visión general. Atendiendo a los criterios de: i) disponer de valores de $D_p < 100$ nm; ii) aplicando el criterio de significancia propuesto por Asbach et al., (2012) (*Standard Operation Procedures*); y iii) teniendo en cuenta los valores de referencia (NRV (Van Broekhuizen et al., 2012)), en todos los escenarios estudiados se han detectado valores significativos de NP. Según los valores NRV el número de nanopartículas límite en espacios confinado y semiconfinados estaría entre 2×10^4 - 4×10^4 #/cm³ y en calidad del aire 0.1×10^4 - 1×10^4 #/cm³ en exposiciones de 24h según los valores recomendados por la OMS (2021), en cualquier caso, el N en nuestros estudios supera estos límites (39×10^4 #/cm³ escenario confinado, 14×10^4 #/cm³ escenario semiconfinado, 8×10^4 #/cm³ escenario abiertos). La interpretación de los resultados con los datos de valor límite evidencian la necesidad de implementar diferentes estrategias de monitorización de partículas en entornos de trabajo, dada la variedad de fuentes potenciales de emisiones de partículas en entornos de trabajo, lo que da como resultado una amplia variedad de características de

partículas. En estudios anteriores como el de Salmatonidis et al. (2020) donde se estudiaron nanopartículas emitidas durante la pulverización térmica de revestimientos cerámicos en un entorno industrial, se midieron altas concentraciones, es decir, superiores a 10^6 #/cm³. Ciertamente, en algunos escenarios (Artículo II y IV) se ha detectado una contribución significativa de emisiones de tráfico, pero los escenarios estudiados incluyen fundamentalmente operaciones mecánicas, y en los escenarios del puerto de Mallorca (Artículo I y III) el procesado de materiales conteniendo ENP. La comparativa con valores de referencia evidencian la necesidad de implementar estrategias de control y monitorización de NP en todos los entornos de trabajo estudiados.

o **Partículas micrométricas**

En las instalaciones industriales los valores de las fracciones micrométricas (inhalable y respirable) presentan límites legalmente establecidos, así como la necesidad de realizar controles periódicos. La fracción respirable de los escenarios confinados y semiconfinados se encuentra por debajo de los valores límite ($3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$) están entre $114\text{-}958 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en espacios confinados y $87\text{-}967 \mu\text{g}/\text{m}^3$ espacios semiconfinados. Aunque la fracción inhalable en espacios confinados supera puntualmente el VLA-ED ($10000 \mu\text{g}/\text{m}^3$) con $10915 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en semiconfinados se sitúa por muy debajo de este $1637 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Aunque pueda resultar contradictorio a primera vista, el escenario abierto (el puerto de Castelló) presenta una gran complejidad de gestión, puesto que a pesar de tener los valores absolutos más bajos, al estar ubicado cercano a zonas de exposición no profesional, en las que se debe respetar los valores de calidad de aire para la población general (PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$), puede darse un conflicto por la aplicación de valores límite o de referencia de diferente orden de magnitud en zonas prácticamente colindantes (interior y exterior de la zona portuaria). En cualquier caso, según los valores recomendados por la OMS (2021) en emisiones de 24h ($15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) estos se superarían con $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ igual para los valores de la nueva propuesta directiva de la UE del 2030 ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Es necesario destacar, una vez más, que el objetivo de los datos de concentración obtenidos en esta Tesis no es la comparación con valores normativos, ya que no son promedios representativos ni han sido recogidos con instrumentación de referencia.

o **Contaminantes asociados al tráfico**

Para determinar la posible influencia del tráfico en los escenarios estudiados se utilizaron dos parámetros distintos, en los escenarios confinados y semiconfinados se utilizó el carbono negro (BC) (Artículo II). En el escenario abierto se utilizaron sensores de NO_2 (Artículo IV), en el que las emisiones procedían del uso de vehículos internos (principalmente camiones y máquinas-pala en la zona portuaria), además de las emisiones marítimas. A pesar de ser un escenario abierto, con persistente brisa marina (vientos suaves $v < 5\text{m/s}$) se detectaron

concentraciones bajas pero significativas de este contaminante ($13\text{-}50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$). Si a modo indicativo se realiza una comparativa con los valores de referencia se observa que, aunque son muy inferiores a los valores de exposición profesional ($960\ \mu\text{g}/\text{m}^3$), no sobrepasan los valores límite incluidos en la nueva propuesta de directiva de la UE para 2030 ($50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$). Por contra superan en algunos puntos los valores recomendados por la OMS en 2021 ($20\ \mu\text{g}/\text{m}^3$). Por tanto, la medida de este parámetro es un buen indicador de los procesos de combustión en zonas portuarias abiertas y demuestra una vez más el conflicto existente entre la aplicación de criterios de exposición profesional y calidad de aire.

5.2. Caracterización de la exposición a los aerosoles generados

Como se ha podido ver en las distintas publicaciones de esta Tesis Doctoral, se han aplicado diferentes técnicas de caracterización físico-químicas y toxicológica con distintas muestras recogidas en los escenarios estudiados. A continuación, se resumen los resultados más relevantes.

5.2.1. Caracterización físico-química

Las muestras recogidas en cada muestreo tuvieron como finalidad principal la identificación de NP (o al menos las fracciones finas) en los escenarios estudiados, así como determinar los mecanismos de liberación expuestos anteriormente. Los principales resultados se resumen a continuación:

Los aerosoles recogidos en el taller de mantenimiento de piezas de embarcaciones encuentran en la Figura 5.2. La principal actividad que se realizaba en este escenario era el lijado mecánico de piezas metálicas, por lo que la fuente de NP necesariamente solo mecánica. Como se observa en las imágenes TEM en la Figura 5.2 estas partículas eran irregulares y conglomeradas. Los espectros indican que estas partículas estaban compuestas de Ti, Cu, Si, Al y Mg principalmente, siendo el Ca un trazador del material plástico que se usa para confeccionar estas piezas.

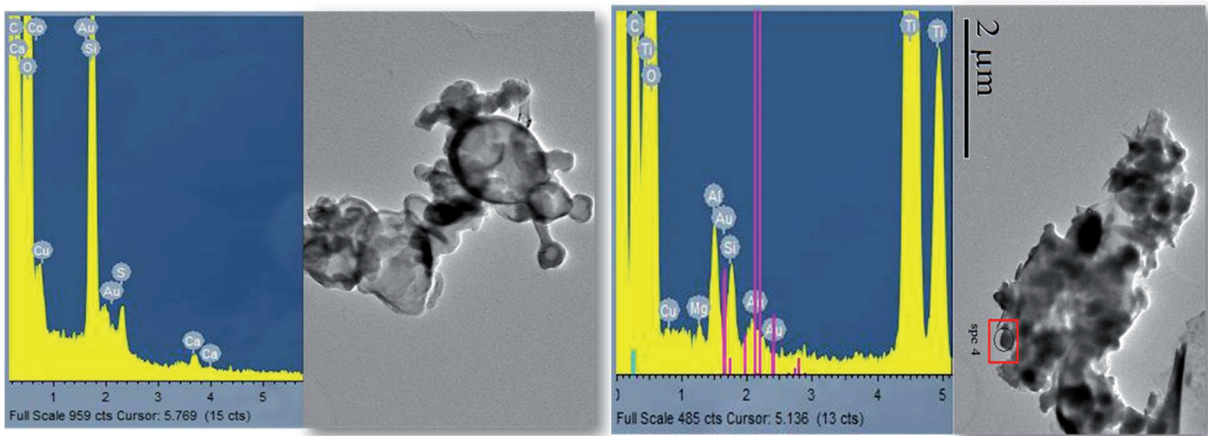


Figura 5.2. Imágenes TEM de dos partículas recogidas durante el lijado de piezas pequeñas en el taller de mantenimiento de embarcaciones.

Las partículas recogidas en las carpas de mantenimiento de embarcaciones (Figura 5.3), presentaban morfología mayoritariamente regular. La actividad que se realizaba mayoritariamente en las carpas también era el lijado mecánico de las superficies, sobre todo de las capas de imprimación que contienen ENP. El espectro (Figura 5.3 a) indica que estas partículas son metálicas de Si, Pb, Zr, Mg, Zn, Sn y Sr, entre otros metales. Las imágenes de la Figura 5.3 b), que fueron recogidas cerca de las pistolas de pintura, se pueden identificar claramente las gotas de pintura a pocos aumentos, al incidir el haz de electrones (del microscopio TEM) sobre las gotas, la fracción orgánica (disolventes y aditivos orgánicos) se disolvía y permitía observar las ENP embebidas en la pintura.

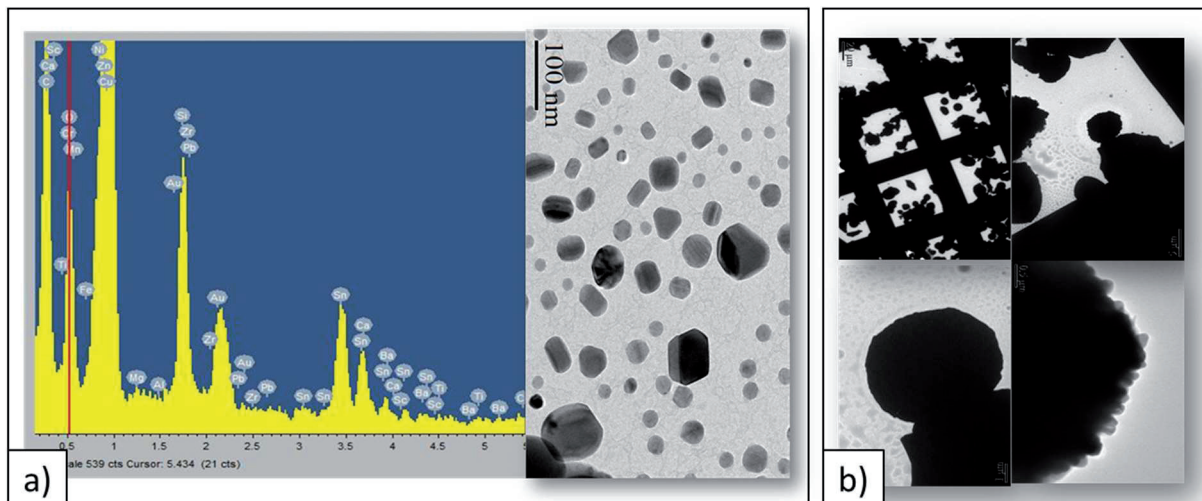


Figura 5.3: Imágenes TEM de partículas recogidas en la Carpa nº1 (a) y en la Carpa nº 2 (b) durante el lijado de la primera capa de imprimación y el pintado con pistola de spray del casco del barco.

los trazadores indicaron que la fuente principal de nanopartículas fue el material usado para el pintado (Sc, Cu, V, Cs). En el puerto de Castelló (Artículo IV) los metales pesados trazadores fueron también muy diferentes según el material descargado, además de ser un espacio abierto y por lo tanto tener influencia de aerosoles marinos, la atribución del entorno en este tipo de escenarios se ha de tener en cuenta.

Debido al amplio uso de ésteres organofosforados (OPE) en múltiples materiales como retardantes de llama, plastificantes, estabilizantes y antiespumantes, junto con la creciente preocupación higiénica y ambiental a su exposición, hizo que se incluyera su determinación en este trabajo. Por otra parte, dado que los OPE no están químicamente ligados a los productos, se pueden liberar al ambiente en procesos de relativa baja energía (He et al., 2018), como procesos mecánicos de abrasión o lijado. En base a esta información los escenarios seleccionados fueron aquellos en los que se procesaban materiales plásticos: i) carpas de mantenimiento de embarcaciones debido al uso de pinturas con base orgánica, y ii) planta de residuos electrónicos, porque muchos de ellos presentan componentes plásticos. A grandes rasgos en la planta de reciclaje de material electrónico (Artículo II) se detectaron OPE en todas las muestras recogidas, con concentraciones entre 10.4 ng/m³ y 110 ng/m³. El valor de EDI (dosis diaria inhalada EDI; ecuación 5 (Ec.5) descrita en el capítulo de la Metodología), por inhalación fue de 6.96 ng/kg. A partir de estos valores se evaluaron los riesgos no cancerígenos y cancerígenos, resultando niveles siempre inferiores al umbral de riesgo. Este tipo de análisis son modelos estadísticos y no se comparan con ningún valor legislado.

Los resultados en la Carpa nº 2 (Artículo III) muestran que de los 18 OPE analizados, 13 se detectaron todos los días muestreados. Los niveles de concentración de OPE oscilaron entre 317 y 20097 ng/m³, con una media de 1720 ng/m³. Los niveles más altos de concentración de OPE detectados durante estas actividades son superiores a los niveles detectados en otras actividades industriales, como en la planta de reciclaje de residuos electrónicos. Según los datos del índice EDI por inhalación, los niveles fueron 8 veces inferiores para el indicador de riesgo de no cancerígenos y 1.25 veces inferior para los de riesgo cancerígeno.

5.2.3. Evaluación del impacto en la salud

En los Artículos I, II y III se evaluó la respuesta biológica a la exposición a los aerosoles muestreados en los escenarios del puerto recreativo de Mallorca y en la planta de reciclaje de residuos electrónicos. Para ello, se recogieron distintas muestras con el fin de analizar mediante técnicas *in vitro* el impacto de las partículas de diámetro inferior a 2 µm en el metabolismo de células pulmonares humanas (A549). Es necesario tener en cuenta que las

muestras se recogieron durante periodos de 30 minutos según las instrucciones del fabricante del equipo, con objeto de evitar la proliferación de hongos y bacterias. Es por ello que las muestras no deben considerarse representativas de la exposición ocupacional. Concretamente, se planteó evaluar tres propiedades:

o **Citotoxicidad**

Para evaluar el impacto que tienen las partículas emitidas en las diferentes actividades industriales sobre la viabilidad celular se realizaron ensayos para estimar la actividad metabólica y la estabilidad de la membrana celular tras la exposición a los aerosoles muestreados. Además, el objetivo de estos ensayos fue determinar la concentración no tóxica a la cual realizar los experimentos (inducción de estrés oxidativo, genotoxicidad, referidos a continuación) que determinan efectos subletales en las células tras la exposición a estas muestras ambientales.

o **Potencial de los compuestos para generar estrés oxidativo a través de la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) intracelular**

Este potencial se cuantificó tras distintos tiempos de exposición (desde 15 hasta 120 minutos). En la discusión posterior y en la Tabla 5.2 se presenta el máximo potencial determinado, para cada muestra.

o **Genotoxicidad**

Este ensayo determina la eficacia de las muestras de aire para inducir genotoxicidad, a través de la observación y conteo de micronúcleos. La evaluación se basa en el análisis de los micronúcleos, que debían presentar una forma redondeada con la misma intensidad de tinción que el núcleo principal y no estar superpuestos ni conectados a él.

En la Tabla 5.2 se presenta una perspectiva global de los resultados obtenidos, mediante un código de colores para facilitar la visualización de la magnitud del efecto. Esta comparativa se presenta para los ensayos de citotoxicidad y ROS, dado que los ensayos de genotoxicidad se aplicaron únicamente a un tipo de muestra (Artículo III). La escala de colores abarca desde el color verde, que indica una menor respuesta celular, hasta el rojo, con una elevada mortalidad celular e indicando la presencia de contaminantes con elevado potencial dañino. El código de colores se basa en un valor medio (amarillo) correspondiente al rango de 50%-80% de viabilidad celular (AB) y pliegue de entre 1-2 veces en la inducción de ROS. Así pues, el color rojo indica una viabilidad celular <50% e inducción de ROS>2 y el color verde indica viabilidad celular > 80% e inducción de ROS<1.

	Actividad	Viabilidad celular	Generación de ROS	Artículo
Escenario semiconfinado	Separación manual de material electrónico	Verde	Amarillo	II
Escenario confinado	Desmontaje de TV	Verde	Amarillo	II
	Serrado de marcos de TV	Verde	Rosado	II
	Trituración de material electrónico	Verde	Verde	II
	Lijado manual	Amarillo	Rosado	III
	Lijado mecánico campo lejano	Verde	Amarillo	III
	Lijado máquina campo cercano	Amarillo	Amarillo	III
	Acumulación de material particulado de fondo	Amarillo	Amarillo	III
	Lijado capa de imprimación cerca del trabajador	Verde	Rosado	III
	Pintado de imprimación del casco	Rosado	Rosado	III

La evaluación de la citotoxicidad y generación de ROS en las diferentes muestras puso de manifiesto una amplia variedad de respuestas biológicas: si bien la mayoría de las muestras mostró una citotoxicidad no significativa o moderada, la muestra relacionada con las emisiones de la proyección de pintura de imprimación mostró sistemáticamente una fuerte reducción de la viabilidad celular (elevada citotoxicidad). Ello fue probablemente debido a su elevado contenido en metales como Cu (Artículo III), en mayor medida que a la concentración de aerosoles determinada dentro de la carpa. Por lo respecta a la generación de especies reactivas oxidantes (ROS), las respuestas obtenidas fueron más heterogéneas que en el caso de los ensayos de citotoxicidad y mostraron una mayor reactividad de los aerosoles muestreados. Mientras que en los ensayos de viabilidad celular únicamente destacó una actividad (aplicación de pinturas) por su elevado potencial dañino, en los ensayos de ROS cuatro actividades (aplicación de pinturas, pero también dos opciones de lijado de pinturas y serrado de marcos de TV) destacaron por su potencial para generar especies oxidantes. Únicamente una de las actividades (trituration de material electrónico) aparece en la banda

de color verde en los ensayos de generación de ROS, mientras que seis de ellas mostraron el rango más bajo de actividad en los ensayos de viabilidad celular. Además de la intensidad de las respuestas biológicas observadas, la Tabla 5.2 permite observar la ausencia de concordancia entre los resultados de ambos ensayos: únicamente las muestras de aplicación de pinturas y de triturado de material electrónico obtuvieron la misma clasificación de color para ambos ensayos (rojo en el caso de las pinturas; verde en el caso de la trituración de residuos). Este resultado demuestra el hecho de que los distintos ensayos reflejan diferentes propiedades de los aerosoles en cuanto a las respuestas celulares a su exposición, y la necesidad de aplicar distintas técnicas para alcanzar una caracterización completa de los posibles impactos en salud humana de esta exposición.

5.3. Nuevas metodologías para la caracterización de aerosoles

Esta Tesis Doctoral se planteó innovar en el campo de la geoquímica ambiental a través de nuevas metodologías para caracterizar contaminantes particulados, convencionales y emergentes como las nanopartículas, con el objetivo de evaluar y facilitar estas herramientas para futuros estudios en ambientes industriales reales y/o de difícil acceso. Concretamente, las dos nuevas metodologías evaluadas fueron i) el muestreo de material particulado atmosférico en medio líquido (Biosampler SKC; descrito en el capítulo de la Metodología) con el fin de aplicar ensayos de citotoxicidad *in vitro* evitando la interferencia de los sustratos de recolección de muestra; ii) la monitorización de concentraciones de PM_{2.5} en aire ambiente con sensores de bajo coste (PurpleAir; descrito en el apartado 3.2.4. de la Metodología) como herramientas de control rutinario de la calidad del aire en las zonas portuarias.

Ambas metodologías mostraron ventajas significativas para las aplicaciones en las que fueron probadas, que se describen en los Artículos I, II, III y IV. Al margen de ello, es necesario destacar que también mostraron limitaciones cuya valoración es fundamental a la hora de decidir los escenarios concretos en los que pueda ser útil su aplicación. Este apartado resume brevemente las principales ventajas de estas metodologías dado que éstas se exponen en detalle en los artículos, y se centra en el análisis de sus principales limitaciones.

5.3.1. Muestreo de aerosoles en suspensión líquida

La ventaja fundamental del muestreo de aerosoles en medio líquido es la posibilidad de utilizar las muestras directamente en los ensayos *in vitro*, evitando así los pasos intermedios de extracción de los aerosoles del sustrato de recolección (generalmente, filtros de fibra de cuarzo) así como la posible interferencia de dicho sustrato en los resultados. Concretamente, los estudios en la literatura demuestran el potencial citotóxico de las fibras de cuarzo (Gao et

al., 2002), que constituye una posible fuente de interferencia en los resultados de los análisis *in vitro*, cuando las muestras de aerosoles son recogidas sobre filtros de este material. Por ello, estudios recientes están planteando alternativas para el muestreo de aerosoles utilizando otros materiales como, por ejemplo, membranas de gel de agar en sustitución a los filtros (Chen et al., 2022). En este contexto, el sistema de muestreo propuesto en esta Tesis constituye un avance relevante para los estudios de calidad del aire en entornos contaminados.

En términos más generales, la utilización de metodologías basadas en cultivos celulares *in vitro* presenta también ventajas con respecto a los métodos acelulares (Daellenbach et al., 2020 entre otros) al ser más representativas de los procesos biológicos que ocurren en la naturaleza.

Durante los experimentos realizados en la planta de reciclaje y en las carpas en el puerto de Mallorca fue posible identificar determinadas limitaciones en la aplicación de este sistema de muestreo. A continuación, se exponen estas limitaciones:

o **Recogida y gestión de las muestras**

Para realizar los ensayos *in vitro* el medio celular debe ser estéril, con objeto de no contaminar las muestras ni el espacio del laboratorio de cultivos. Sin embargo, al recoger muestras ambientales bajo condiciones ambientales reales la esterilidad del medio desaparece. Como solución para inhibir la proliferación de hongos y otras bacterias, se optó por mantener a baja temperatura el recipiente con la muestra durante su recolección (con la ayuda de hielo seco y bloques de congelación, colocados bajo el recipiente del Biosampler) y posteriormente congelar las muestras una vez finalizado el muestreo. Esta solución tuvo éxito en cuanto a que evitó la contaminación por bacterias/hongos, aunque planteó una nueva limitación: se observó que las propiedades del medio celular variaban con el proceso de congelación/descongelación (por ejemplo, su coloración), y que éste también afectó al estado de agregación de las partículas (especialmente las de mayor diámetro). Como línea de investigación futura se prevé llevar a cabo ensayos con medio celular congelado y sin congelar para evaluar el impacto de estos procesos en las lecturas de fluorescencia y, en consecuencia, en los resultados.

o **Cuantificación de la concentración de partículas en la muestra**

Para profundizar en la interpretación de los resultados, dado que se trata de muestras ambientales en las que la concentración de partículas no viene determinada de antemano, sería conveniente poder precisar la concentración de partículas recogidas en el medio de cultivo de la muestra. Cuando los ensayos se realizan sobre muestras preparadas en laboratorio la técnica más habitual para determinar el número de partículas en la muestra es

el conteo de partículas por dispersión DLS (de las siglas en inglés *Dynamic Light Scattering*). Sin embargo, al haber utilizado un medio celular no translúcido (con colorante fenol-red, utilizado como indicador de pH) que además sufrió procesos de congelación y descongelación que afectaron a su coloración, los experimentos con DLS no proporcionaron resultados concluyentes. Además, al tratarse de muestras de aerosoles polidispersos esta técnica se ve limitada a la hora de determinar el diámetro y tamaño de las nanopartículas (Sandhu et al., 2018). Como alternativa, la concentración de partículas en la muestra se estimó asumiendo que era la misma que en el aire, para la fracción de tamaño recolectada por el Biosampler (2 μm). Como línea de investigación futura se plantea la posibilidad de filtrar las muestras y prescindir de las partículas $>0.1 \mu\text{m}$ ya que éstas no penetran en la membrana celular (REF) y limitar de este modo a las interferencias de las partículas de mayor diámetro en el análisis con DLS, lo que podría facilitar la lectura (Bhattacharjee, 2016).

5.3.2. Herramientas de bajo coste

Tal como se describió en el Artículo IV, la utilización de sensores y dosímetros pasivos para monitorizar concentraciones ambientales de $\text{PM}_{2.5}$ y NO_2 , respectivamente, presenta dos ventajas fundamentales: su coste reducido, en comparación con instrumentación científica de precisión, y su facilidad de uso (*plug&play*). Como resultado de estas características, concretamente las redes de sensores suministran datos con una elevada resolución espacial y temporal y son sencillas de gestionar para usuarios del sector privado, lo que facilita su aplicación para obtener mapas detallados de las variaciones espaciales de $\text{PM}_{2.5}$. Al margen de estas características, este apartado se centra en las limitaciones de los sistemas de sensores que se identificaron durante la Tesis:

o **Calidad de los datos**

A diferencia de los sistemas de monitoreo de calidad del aire oficiales, los sensores no están sujetos a estándares y normativas sobre control de la calidad de los datos. Esto genera preocupaciones sobre la calidad y fiabilidad de los datos. Así, la principal limitación de los sensores de partículas es la calidad de los datos generados, que puede ser muy reducida si la aplicación no se ajusta al tipo de sensor seleccionado (WMO, 2028) y/o en ausencia de una calibración robusta de los sensores en el entorno en que se vayan a aplicar. En la presente Tesis Doctoral se llevaron a cabo dos intercomparaciones de los sensores en Barcelona y Castellón (artículo IV), por lo que se considera que la calidad de los datos se ajustó a parámetros de calidad adecuados. Los sensores requieren, además, calibración periódica en el caso de periodos de monitoreo largos (>2 -3 meses, debido a las variaciones en las condiciones meteorológicas).

o **Instalación de los sensores**

La precisión de los sensores de partículas puede variar dependiendo de varios factores como la ubicación del sensor y su mantenimiento, además de otros como las condiciones climáticas (principalmente, humedad relativa y temperaturas extremas). Además, necesitan acceso a la corriente eléctrica para funcionar, lo que dificulta la instalación de los sensores en zonas alejadas de urbanizaciones. Por tanto, la ubicación específica (en inglés, *micro-siting*) de los sensores es un elemento clave a la vez que limitante para asegurar la calidad de los datos. Finalmente, los sensores usados en la Testán específicamente diseñados para escenarios exteriores, limita su uso en escenarios industriales confinados o semiconfinados.

5.4. Estrategias de mitigación

En los diferentes escenarios industriales donde se han realizado los trabajos de campo de esta tesis existen estrategias de mitigación implementadas, con mayor o menor grado de complejidad. La variedad de actividades industriales da lugar a una amplia variedad de posibles estrategias de mitigación, que dependen del escenario industrial específico que se esté evaluando. Aunque la eficacia real de cada una depende no sólo de un buen diseño del plan, sino de su aplicación efectiva.

Estas estrategias están implantadas habitualmente para mitigar la exposición a agentes químicos incluidos en la legislación laboral o ambiental, entre los que no se encuentran las NP. En este sentido, el cuarto objetivo general de esta Tesis es llevar a cabo una valoración de la idoneidad de estas estrategias implantadas para poder minimizar la exposición a NP, así como realizar una propuesta de mejoras en los planes existentes para adaptarlos a la prevención de la exposición profesional y ambiental a NP potencialmente nocivas.

En este sentido cabe destacar la estrategia implantada en el escenario más complejo desde el punto de vista higiénico, como son las carpas de mantenimiento de las embarcaciones. En este escenario, al utilizarse materiales que contienen ENP, en el diseño del plan de prevención se había tenido en cuenta la potencial exposición a NP, por lo que se había implantado un protocolo muy sofisticado para minimizar la exposición a agentes químicos, incluyendo NP. El protocolo contemplaba medidas de ingeniería (montaje de las carpas que cubren totalmente las embarcaciones, sistema de ventilación forzada con dos ventiladores de extracción a diferentes niveles de altura, entrada forzada de aire con calefacción para evitar estrés térmico en periodos fríos, uso de herramientas de lijado con aspiración y filtro local), medidas organizativas (control de accesos, señalización y formación), así como el uso de equipos de protección personales de alta eficacia (trajes de protección integral, uso obligatorio de calzado de seguridad, guantes, protección ocular y sistemas respiratorios de alta eficacia FFP3).

A continuación, se exponen algunas de las estrategias implementadas para la mitigación de la exposición a nanopartículas y otros contaminantes, o que sería posible considerar para su implantación basándose en la pirámide de la jerarquía de control de riesgos laborales propuesta en la OSHA, 4500.1 y explicada en esta tesis (Apartado 1.6.2.; Figura 1.3):

5.4.1. Eliminación y sustitución

Eliminación de las pinturas que contienen nanopartículas manufacturadas y sustituirlas por pinturas sin nanopartículas añadidas. En los resultados se ha podido observar que la aplicación de pinturas por pulverización en las embarcaciones, aunque no contribuía de forma significativa en incrementar las concentraciones de aerosol en términos de masa o número de partículas, por sus características físico-químicas parece ser un factor de posibles efectos sobre la salud. No obstante, esta solución es poco realista, puesto que las propiedades que aportan las ENP a los recubrimientos finales no pueden ser obtenidas, en muchos casos, con el uso de aditivos micrométricos. Por tanto, la recomendación en este sentido sería minimizar el uso de estas pinturas y/o seleccionar aquellas que presenten un menor impacto.

Sustituir los motores térmicos (normalmente diésel) dentro de las plantas industriales, como en la planta de reciclaje de material electrónico, por motores eléctricos. Aunque cabe destacar que esta medida ya estaba incluida previamente en el plan de mitigación de la planta de reciclaje de material electrónico, los resultados ratifican la necesidad de implantarla. Esta valoración que es extensible a otras plantas industriales u otros escenarios donde existan emisiones de motores diésel y la electrificación hace que sea viable. Esta medida se ha implementado con éxito en otras plantas industriales estudiadas con anterioridad (Salmatonidis et al., 2019). En el caso de la zona de graneles sólidos del puerto de Castelló, con elevado tráfico pesado de camiones y máquinas pala, esta medida sería deseable pero obviamente la electrificación de este tipo de operaciones y maquinaria es mucho más compleja.

5.4.2. Controles basados en la ingeniería

Modificar el sistema de ventilación y confinamiento de la fuente. Consiste en modificar el sistema de ventilación, los sistemas de extracción localizada e implementar sistemas de confinamiento o aislamiento de la fuente. En escenarios confinados y semiconfinados se podría recomendar mejorar los sistemas de ventilación forzada, así como implementar sistemas de extracción localizada en el máximo número de operaciones donde sea posible (uso de lijadoras mecánicas dotadas de aspiración localizada). En referencia al confinamiento de las fuentes de emisión, sería recomendable aplicar esta medida a actividades como el corte mecánico de los marcos de televisión, que en la actualidad se realizan en cabina abierta. Es

importante por lo tanto que, en espacios confinados donde la ventilación natural es cuasi nula, haya un sistema de ventilación adecuado para minimizar la exposición de los operarios, asegurando una ventilación forzada adecuada, controlando las renovaciones de aire en los locales y disponer de un buen sistema de depuración del aire extraído para mitigar las emisiones en el entorno ambiental. Este principio de evitar la emisión de material particulado nocivo al medio ambiente circundante, sería obviamente aplicable para escenarios semiconfinados y abiertos, aunque en algunas configuraciones su implementación puede entrañar serias dificultades.

Gestión de NP por nucleación a partir de precursores. Este mecanismo se identificó en el escenario de la zona portuaria industrial, por la existencia de emisiones de precursores de NP. Desde el punto de vista higiénico este mecanismo es uno de los más complejos, puesto que se produce una generación “in situ” de NP que si no se dispone del equipamiento adecuado es muy difícil de identificar. Por el contrario, en el caso estudiado presenta la ventaja de que se produce en un ambiente abierto, y por tanto con gran ventilación potencial. Este mecanismo en el caso de que se produzca en escenarios confinados entrañaría gran complejidad, y la solución pasaría por eliminar o confinar las fuentes de precursores para evitar la formación de NP.

5.4.3. Controles administrativos

En la planta de reciclaje se encontraron metales con potencial valor añadido en economía circular. En efecto, en el análisis de las muestras de la planta de reciclaje de material electrónico se encontró Y, Zr, Cd, Pb, Bi y Hg, cuya presencia no estaba identificada con anterioridad por la administración de la planta. En la bibliografía la liberación de NP en el procesado de metales normalmente viene asociada a procesos que incluyen etapas térmicas o químicas (Reverberi et al., 2019), por ello la liberación de NP por este mecanismo mecánico resulta más novedosa, aunque está en línea con los resultados obtenidos en procesos mecánicos con diferentes materiales (Ribalta et al., 2019). Una medida para que estas emisiones no generen un impacto en el medio ambiente una vez se desecha el residuo, es generar una nueva línea de reaprovechamiento de estos trazadores a base de un protocolo de gestión adecuado.

En espacios donde la liberación de NP y ENP puede ser predominante se recomienda establecer rigurosos protocolos administrativos, incluyendo control de accesos, planes de formación e información adecuados para garantizar la aplicación efectiva de las medidas implantadas.

5.4.4. Equipos de protección individual (EPI)

La presencia significativa de NP en todos los escenarios estudiados indica la necesidad de establecer protocolos de uso de EPI. Esta medida se encuentra en el nivel más bajo de la pirámide de riesgos de la OSHA 4500.1, pero después de analizar los resultados de todos los artículos (sobre todo por el gran número de nanopartículas y las respuestas citotóxicas) se considera indispensable su implantación, tanto para trabajadores que están expuestos directamente a contaminantes nocivos como para el personal externo que circula en un perímetro cercano a la fuente de emisión. En las actividades que se han podido estudiar, deberían establecerse de forma rigurosa el uso de diferentes EPI, por ejemplo, utilizar protecciones respiratorias tipo FFP2 y FFP3, e incluso EPI integrales en actividades como la aplicación por pulverización o lijado de pinturas que puedan contener ENP.

CONCLUSIONES



6. CONCLUSIONES

La presente Tesis Doctoral abarca la emisión de material particulado atmosférico, en especial nanopartículas, y otros contaminantes como NO₂ y BC que se emiten en distintos escenarios industriales (confinados, semiconfinados y abiertos) durante la realización de diversas actividades en dos sectores industriales: puertos (recreativos e industriales) y plantas de reciclaje de residuos electrónicos. En la Tesis se ha seguido un enfoque integrado que abarca: i) la formación y liberación de nanopartículas y otros contaminantes; ii) el impacto de los contaminantes emitidos en estos escenarios industriales tras la exposición en el organismo humano y en el medio ambiente; iii) la propuesta y evaluación de nuevas metodologías de muestreo; iv) la evaluación de la eficacia de las medidas de mitigación implementadas en estos escenarios industriales. A continuación, se resumen las principales conclusiones que se han extraído del trabajo realizado, estructuradas de acuerdo con los objetivos planteados en esta Tesis.

6.1. Procesos de liberación de partículas y caracterización de las emisiones

Desde un punto de vista metodológico, se puede concluir que este trabajo ha permitido validar la aplicación de la metodología desarrollada para los tres tipos de escenarios contemplados: confinados (carpas, zona de desmantelamiento de televisiones), semiconfinados (zonas de talleres y zonas de la planta de reciclaje de residuos electrónicos) y abiertos (carga y descarga de graneles sólidos).

6.1.1. Mecanismos de emisión de nanopartículas

La discusión conjunta de todos los resultados ha permitido identificar hasta cinco mecanismos distintos de emisión de NP en los escenarios estudiados:

- Mecanismo 1: liberación de partículas en procesos de aplicación de pintura de recubrimiento por pulverización que contienen ENP como nanoaditivos.
- Mecanismo 2: liberación de ENP en procesos mecánicos de preparación de superficies que contienen nanoaditivos integrados en su estructura.
- Mecanismo 3: liberación de NP en procesos mecánicos de corte de metales.
- Mecanismo 4: liberación de NP debido al uso de motores térmicos de vehículos (fundamentalmente motores diésel).

- Mecanismo 5: generación de NP debido a la emisión de precursores que mediante un proceso de nucleación dan lugar a la formación in situ de NP.

6.1.2. Concentraciones de exposición

El principal factor común que ha marcado la diferencia en los niveles de concentración de partículas en estos ambientes, y en particular de NP con niveles que oscilaron entre 8×10^4 y 39×10^4 $\#/cm^3$, ha sido el grado de ventilación. El grado de confinamiento de los escenarios estudiados (confinado, semiconfinado y abierto) determina el tipo principal de ventilación (forzada, forzada y/o natural y natural, respectivamente), y en los escenarios estudiados las concentraciones promedio diarias, tanto en masa como en número, en los escenarios confinados fueron más elevadas, a pesar de que se corresponden con actividades muy diferentes. Teniendo presentes las precauciones y limitaciones comentadas a lo largo de la Tesis, se puede concluir que la ventilación por sí misma no es suficiente para garantizar niveles bajos de exposición, pero sí que es un factor esencial para minimizar la exposición a NP, sobre todo a medida que aumenta el grado de confinamiento de los escenarios.

Sin embargo, es necesario considerar que los posibles impactos en salud no están relacionados únicamente con las concentraciones de exposición, sino también con otros factores como la composición de las partículas, su morfología y su respuesta biológica en cada organismo.

6.2. Impacto de la exposición

6.2.1. Identificación de trazadores de emisión

Para profundizar en la identificación de los mecanismos de liberación de NP, sus fuentes de emisión y sus posibles impactos sobre la salud se determinó la composición química de las partículas con el objetivo de identificar los principales trazadores en cada escenario. Los trazadores que se han encontrado en las diferentes carpas estudiadas en el puerto de Mallorca fueron Ti, Al, Ba y Zn en las partículas $<4 \mu m$ (fracción respirable), reflejando la composición química de los revestimientos (por ejemplo, masilla), mientras que en la fracción nanométrica (20 - 110 nm) los trazadores específicos del lijado mecánico de capas de imprimación y pulverización de pinturas fueron Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Rb, Nb y Cs. Más concretamente, V y Cu que fueron los principales componentes de los nanoaditivos utilizados en pinturas. Los resultados también mostraron que las actividades estudiadas eran fuentes significativas de emisiones de OPE en la fracción $PM_{2.5}$, especialmente durante el lijado de capas de imprimación polimerizadas, mientras que las concentraciones fueron más reducidas

durante la aplicación de pintura fresca. Por otra parte, en la planta de reciclaje los trazadores químicos más notables fueron Ca, procedente del plástico usado en los aparatos eléctricos y electrónicos, y Fe procedente del cableado y otros componentes metálicos. Otros elementos traza identificados, con posible valor añadido en lo referente a economía circular y valorización de residuos fueron Y, Zr, Cd, Pb, P, Bi, Li, Cr y Hg. Finalmente, en el puerto de Castelló fue posible destacar trazadores como el Ti, directamente relacionado con materias primas para la industria cerámica como feldspatos y arcillas, y el carbono orgánico (OC) relacionado con el cargamento y manipulación de graneles de maíz.

La identificación de estos trazadores aporta un indudable valor añadido a los resultados obtenidos, sobre todo para futuros estudios de contribución de fuentes.

6.2.2. Impacto de la exposición de nanopartículas

La evaluación de los posibles impactos en salud a través de ensayos *in vitro* (citotoxicidad, generación de ROS y genotoxicidad) evidenció una amplia variedad de respuestas biológicas de las distintas muestras recogidas en los distintos escenarios. Los ensayos se aplicaron a muestras de fracción granulométrica $<2 \mu\text{m}$. La evaluación de la viabilidad celular tras la exposición a las distintas muestras mostró en general respuestas no significativas o moderadas. Sin embargo, puntualmente se detectaron disminuciones de la viabilidad celular significativas como en el caso de la muestra nº13 del puerto recreativo de Mallorca, vinculada a las emisiones de la pulverización de pintura de imprimación, que mostró una reducción de la viabilidad celular de hasta un 38%. El estrés oxidativo estimado por la generación de ROS, por otra parte, destacó en las células expuestas a muestras diferentes a las identificadas en los ensayos de citotoxicidad, aunque la muestra nº 13 presentó de nuevo resultados significativos, con una elevada inducción de ROS (hasta 3 veces). Por último, el ensayo de micronúcleos indicó la presencia de compuestos genotóxicos en determinadas muestras. Estos resultados sugieren que, aunque la actividad de aplicación de pinturas por pulverización no contribuyó significativamente a incrementar las concentraciones de aerosol en términos de masa o número de partículas, sí que parecía ser un factor impulsor de los posibles efectos sobre la salud. Este hecho se encuentra probablemente relacionado con el contenido característico en metales (principalmente, Cu) de esta muestra, específicamente en la fracción nanométrica.

Los diferentes resultados obtenidos de los distintos escenarios según los ensayos *in vitro* realizados durante la Tesis Doctoral (citotoxicidad, generación de ROS y genotoxicidad) indican que las respuestas biológicas están impulsadas por diferentes mecanismos y características del aerosol (por ejemplo, su composición química o morfología).

6.3. Nuevas metodologías

Durante la Tesis Doctoral se han evaluado distintas herramientas para la caracterización de contaminantes emergentes como las nanopartículas y proporcionar nuevas herramientas para su monitorización y caracterización en entornos industriales reales.

6.3.1. Muestreo de aerosoles en suspensión líquida

La principal innovación de este trabajo ha sido la recolección de muestras de aerosoles $<2\mu\text{m}$ en suspensión líquida para su aplicación en ensayos *in vitro*, utilizando el muestreador Biosampler (SKC). La principal ventaja de este método de muestreo es la posibilidad de realizar el análisis directo de las muestras una vez recolectadas, evitando la interferencia de los sustratos de recolección (filtros de cuarzo, placas de impactación, etc.). Sin embargo, tal como se comenta en la Discusión, también se han identificado ciertas desventajas como la gestión de la recogida y gestión de las muestras (necesidad de descongelar/congelar una vez recogidas las muestras) y la cuantificación de la concentración de partículas en las muestras.

Se concluye por tanto que, para la aplicación de estas metodologías de muestreo en suspensión líquida en ambientes industriales reales, es necesario profundizar en ciertos aspectos para adaptarlas mejor a dichos escenarios.

6.3.2. Herramientas de bajo coste

Por otra parte, en el puerto de Castelló se instalaron sensores de $\text{PM}_{2.5}$ y dosímetros de NO_2 de bajo coste como herramienta para contribuir a la gestión rutinaria de la calidad del aire en las zonas portuarias. Este tipo de muestreo con sensores fue capaz de proporcionar resultados relevantes para la gestión de la calidad del aire en zonas portuarias al tiempo que reducía su coste. Del mismo modo, se han identificado desventajas a la hora de usar este tipo de herramientas como la fiabilidad de los datos ya que los sensores no están sujetos a estándares y normativas en términos de calidad de datos y la instalación que puede influir sobre la precisión de los datos.

La combinación del uso de sensores de bajo coste con instrumentación científica de precisión ha permitido desarrollar una metodología integrada de control en escenarios abiertos, aprovechando las sinergias entre ambos tipos de equipamiento, lo que ha facilitado mejorar el control de la calidad del aire en las zonas portuarias. Los resultados pueden ser extrapolables a otros escenarios abiertos, como otros tipos de puertos, minería o vertederos.

6.4. Estrategias de mitigación

Las estrategias de mitigación implantadas en entornos industriales se desarrollan para contaminantes incluidos en la legislación, entre los que no se encuentran las NP. Sin embargo, los resultados de esta Tesis indican que la aplicación de la metodología desarrollada la misma para caracterizar escenarios industriales, es una valiosa herramienta para poder diseñar estrategias efectivas de prevención de la exposición profesional y ambiental a NP. A pesar de las buenas prácticas implementadas en los escenarios evaluados, los resultados indican que es poco probable que la exposición a NP y su liberación al medio ambiente puedan evitarse por completo y en todo momento, sobre todo por la gran dificultad práctica que presentan algunos escenarios industriales.

En este sentido, se destacan dos escenarios evaluados en esta Tesis, por su especial complejidad desde el punto de vista de la gestión higiénica:

- *Liberación de NP por el tratamiento de materiales que contienen ENP embebidas (Mecanismo 2)*. En los tratamientos de superficies previamente pintadas que contienen nanoaditivos embebidos en su estructura, si no se conoce la historia de esta superficie o se dispone de un sistema trazable, no existe información disponible que permita conocer la presencia de ENP en dichos recubrimientos. Ante esta situación y el creciente uso de recubrimientos conteniendo ENP, los resultados obtenidos sugieren que para minimizar la exposición laboral a NP todas las operaciones de tratamiento de superficies que potencialmente puedan contener ENP deben realizarse siguiendo estrictos protocolos higiénicos, como los aplicados cuando se procesan materiales que contienen ENP, es decir, confinamiento para evitar contaminación cruzada, ventilación forzada, uso de sistemas mecánicos con sistemas de aspiración y filtración localizados, así como el uso de EPI integrales de alta eficacia.
- *Generación de NP por nucleación a partir de precursores (Mecanismo 5)*. En escenarios donde se produce una generación “in situ” de NP si no se dispone del equipamiento adecuado es muy difícil su identificación. En el caso estudiado, este mecanismo se detectó en un escenario abierto (puerto industrial), y por tanto con gran ventilación potencial. Este mecanismo en el caso de que se produzca en escenarios confinados entrañaría gran complejidad, y la solución pasaría por eliminar o confinar las fuentes de precursores para evitar la formación de NP.

Capítulo 7

LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN



7. LINEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Partiendo de los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral, es posible plantear una serie de recomendaciones sobre futuras líneas de investigación, que tengan por objetivo complementar los resultados obtenido y avanzar en esta línea de investigación.

Sin la pretensión de realizar una relación exhaustiva, a continuación, se indican algunas posibles líneas:

- **Diseñar un nuevo modelo mejorado de impactador líquido**

Una de las desventajas de los ensayos *in vitro* ha sido la gestión de las muestras recolectadas con el Biosampler. Este equipo bombea aire en un medio de cultivo que lo ideal sería que fuera lo más estéril posible. Un nuevo modelo innovando sobre el diseño anterior, con una cámara o sistema de esterilización, disminuiría el riesgo de proliferación de hongos y bacterias en las muestras y además permitiría el muestreo durante tiempos más prolongados.

Además, otro de los problemas encontrados en otras campañas externas a esta Tesis, que posteriormente se ha asociado en campañas que sí que se han realizado dentro del marco de esta Tesis, es la pérdida de medio de cultivo por evaporación. Los escenarios que más evidencia se ha dado de esta problemática han sido plantas de cocción de baldosas cerámicas a altas temperaturas para el proyecto *Life Nanohealth*¹, donde la temperatura ambiente era muy elevada. Por lo tanto, otra mejora sería diseñar un accesorio adecuado de enfriamiento del vaso recolector para evitar o minimizar la evaporación del medio y no perder volumen muestreado.

- **Profundizar en análisis de impacto en salud**

En los ensayos *in vitro* que se han realizado durante la Tesis se ha usado la línea de células A549, que corresponden a células pulmonares. Sería interesante hacer ensayos con células de otros órganos del cuerpo humano para saber hasta dónde llega la magnitud del impacto de las partículas en el organismo.

¹ <https://lifefnanohealth.eu/>

- **Estudiar impactos sobre el ecosistema marino**

Aunque se ha observado que en los escenarios portuarios se emplean distintas estrategias de mitigación para minimizar la liberación de material particulado al exterior, sería interesante poder realizar un estudio del ecosistema marino colindante al escenario industrial.

En este sentido, se pueden recolectar muestras de agua o sedimentos depositados en el fondo marino. Las muestras se pueden analizar en el laboratorio para determinar la composición y concentración de las partículas. Además, sería interesante llevar a cabo un análisis químico para identificar y cuantificar la presencia de sustancias contaminantes (metales pesados, contaminantes orgánicos, productos químicos industriales, entre otros). Se puede complementar con estudios de toxicidad en organismos marinos, que se encuentren cerca del escenario a diferentes concentraciones de partículas y observar los efectos en su supervivencia, crecimiento, reproducción y otros parámetros.

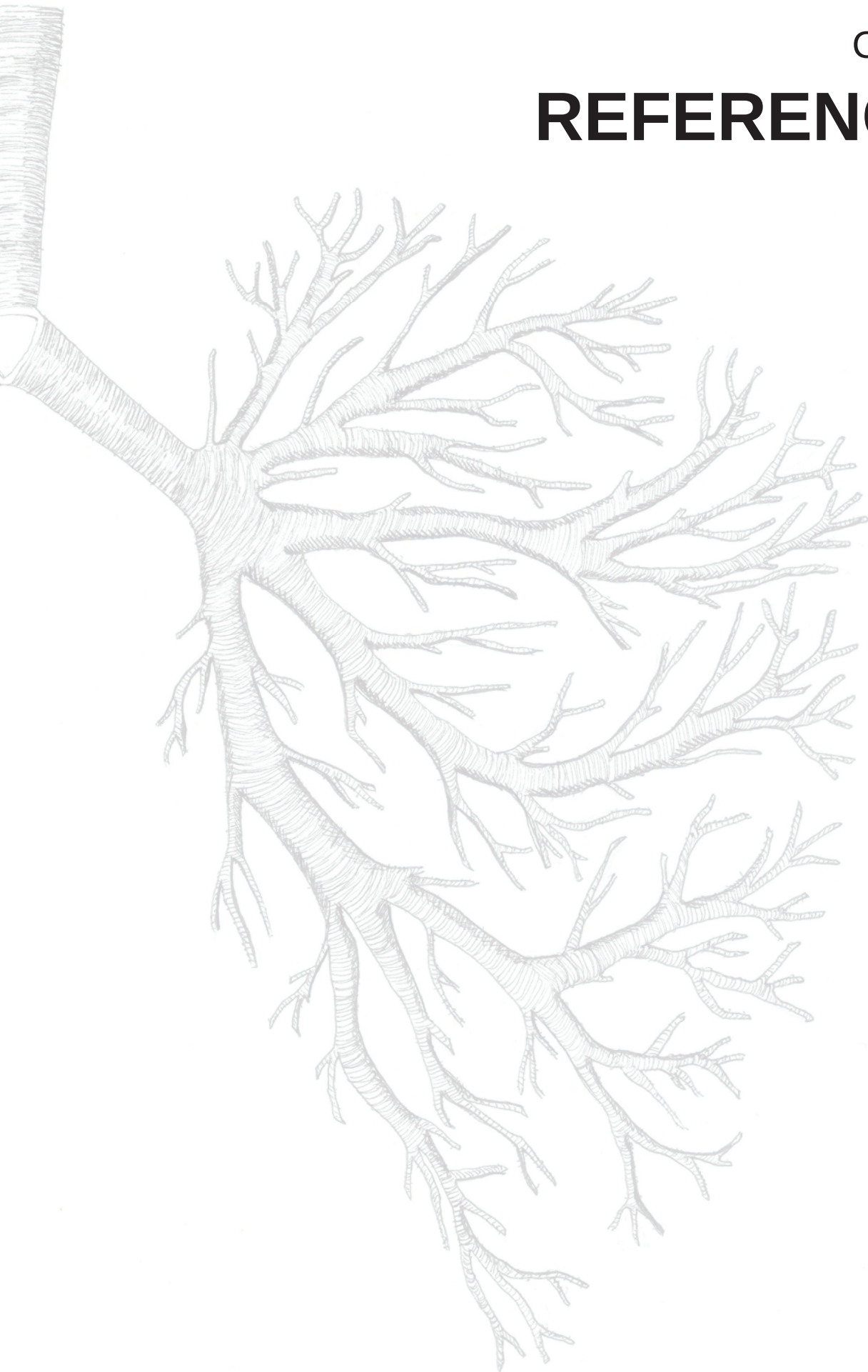
- **El estudio de nuevos escenarios mixtos (ocupacionales y ambientales)**

En esta Tesis Doctoral se han estudiado escenarios mixtos, ocupacionales y de calidad de aire, en los que se pueden liberar o genera NP. El estudio de estos escenarios es de gran interés ya que hay cierta discordancia en que valores legislados hay que tomar como referencia (los valores ocupacionales o los de ambiente). Ejemplos de este tipo de escenarios donde pueda existir exposición ocupacional y ambiental simultáneamente podrían ser desde centros de estética hasta gasolineras, canteras, vertederos, entre otros.

- **Aplicación de modelos de dispersión *indoor***

Aunque una de las virtudes de esta Tesis Doctoral ha sido realizar los ensayos en escenarios industriales reales, dando lugar a resultados valiosos para el análisis de fuentes y de escenarios específicos. Se podría utilizar estos datos para la validación y calibración de modelos, para predecir la exposición de nanopartículas en entornos industriales. De este modo se facilitaría la investigación sobre las emisiones y concentraciones de exposición en escenarios industriales de difícil acceso.

REFERENCIAS



8. REFERENCIAS

8.1. Referencias bibliográficas usadas en el capítulo de la Introducción

- Abram, N. J., McGregor, H. v., Tierney, J. E., Evans, M. N., McKay, N. P., & Kaufman, D. S. (2016). Early onset of industrial-era warming across the oceans and continents. *Nature*, *536*(7617), 411–418. <https://doi.org/10.1038/nature19082>
- Alastuey, A., Moreno, N., Querol, X., Viana, M., Artíñano, B., Luaces, J. A., Basora, J., & Guerra, A. (2007). Contribution of harbour activities to levels of particulate matter in a harbour area: Hada Project-Tarragona Spain. *Atmospheric Environment*, *41*(30). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.015>
- Amato, F., Pérez, N., López, M., Ripoll, A., Alastuey, A., Pandolfi, M., Karanasiou, A., Salmatonidis, A., Padoan, E., Frasca, D., Marcoccia, M., Viana, M., Moreno, T., Reche, C., Martins, V., Brines, M., Minguillón, M. C., Ealo, M., Rivas, I., ... Querol, X. (2019). Vertical and horizontal fall-off of black carbon and NO₂ within urban blocks. *Science of the Total Environment*, *686*, 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.434>
- Basagaña, X., Triguero-Mas, M., Agis, D., Pérez, N., Reche, C., Alastuey, A., & Querol, X. (2018). Effect of public transport strikes on air pollution levels in Barcelona (Spain). *Science of the Total Environment*, *610–611*, 1076–1082. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.263>
- Beelen, R., Raaschou-Nielsen, O., Stafoggia, M., Andersen, Z. J., Weinmayr, G., Hoffmann, B., Wolf, K., Samoli, E., Fischer, P., Nieuwenhuijsen, M., Vineis, P., Xun, W. W., Katsouyanni, K., Dimakopoulou, K., Oudin, A., Forsberg, B., Modig, L., Havulinna, A. S., Lanki, T., ... Hoek, G. (2014). Effects of long-term exposure to air pollution on natural-cause mortality: An analysis of 22 European cohorts within the multicentre ESCAPE project. *The Lancet*, *383*(9919), 785–795. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(13\)62158-3](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(13)62158-3)
- Benavides, J., Guevara, M., Snyder, M. G., Rodríguez-Rey, D., Soret, A., García-Pando, C. P., & Jorba, O. (2021). On the impact of excess diesel NO_x emissions upon NO₂ pollution in a compact city. *Environmental Research Letters*, *16*(2). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abd5dd>
- Bessa, M. J., Brandão, F., Fokkens, P., Cassee, F. R., Salmatonidis, A., Viana, M., Vulpoi, A., Simon, S., Monfort, E., Teixeira, J. P., & Fraga, S. (2020). Toxicity assessment of industrial engineered and airborne process-generated nanoparticles in a 3D human airway epithelial in vitro model. *Nanotoxicology*, *under revi.*

- Bessa, M. J., Brandão, F., Fokkens, P. H. B., Leseman, D. L. A. C., Boere, A. J. F., Cassee, F. R., Salmatidis, A., Viana, M., Monfort, E., Fraga, S., & Teixeira, J. P. (2022). Unveiling the Toxicity of Fine and Nano-Sized Airborne Particles Generated from Industrial Thermal Spraying Processes in Human Alveolar Epithelial Cells. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(8). <https://doi.org/10.3390/ijms23084278>
- Bessa, M. J., Brandão, F., Fokkens, P. H. B., Leseman, D. L. A. C., Boere, A. J. F., Cassee, F. R., Salmatidis, A., Viana, M., Vulpoi, A., Simon, S., Monfort, E., Teixeira, J. P., & Fraga, S. (2021). In vitro toxicity of industrially relevant engineered nanoparticles in human alveolar epithelial cells: Air-liquid interface versus submerged cultures. *Nanomaterials*, 11(12), 1–19. <https://doi.org/10.3390/nano11123225>
- Bové, H., Bongaerts, E., Slenders, E., Bijnens, E. M., Saenen, N. D., Gyselaers, W., Van Eyken, P., Plusquin, M., Roeffaers, M. B. J., & Ameloot, M. (2019). Ambient black carbon particles reach the fetal side of human placenta. *Nature Communications*, 10(1), 3866.
- Bravo, M. A., Fuentes, M., Zhang, Y., Burr, M. J., & Bell, M. L. (2012). Comparison of exposure estimation methods for air pollutants: Ambient monitoring data and regional air quality simulation. *Environmental Research*, 116, 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.04.008>
- Bressot, C., Aubry, A., Pagnoux, C., Aguerre-Chariol, O., & Morgenevler, M. (2018). Assessment of functional nanomaterials in medical applications: can time mend public and occupational health risks related to the products' fate? *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues*, 81(19), 957–973. <https://doi.org/10.1080/15287394.2018.1477271>
- Caldonazo, A., Almeida, S. L., Bonetti, A. F., Lazo, R. E. L., Mengarda, M., & Murakami, F. S. (2021). Pharmaceutical applications of starch nanoparticles: A scoping review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 181, 697–704. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.061>
- Charron, A., & Harrison, R. M. (2003). Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere. *Atmospheric Environment*, 37(29), 4109–4119. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00510-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00510-7)
- Chen, C., & Zhao, B. (2011). Review of relationship between indoor and outdoor particles: I/O ratio, infiltration factor and penetration factor. In *Atmospheric Environment* (Vol. 45, Issue 2, pp. 275–288). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.048>
- Chen, J., Wang, T., Xu, H., Zhu, Y., Du, Y., Liu, B., Zhao, Q., Zhang, Y., Liu, L., & Yuan, N. (2022). An extended analysis of cardiovascular benefits of indoor air filtration intervention among elderly: a randomized crossover trial (Beijing indoor air purifier study, BIAPSY). *Global Health Journal*, 6(1), 30–34.

- Clar, J. G., Platten, W. E., Baumann, E. J., Remsen, A., Harmon, S. M., Bennett-Stamper, C. L., Thomas, T. A., & Luxton, T. P. (2018). Dermal transfer and environmental release of CeO₂ nanoparticles used as UV inhibitors on outdoor surfaces: Implications for human and environmental health. *Science of the Total Environment*, 613–614, 714–723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.050>
- Clemente, Yubero, E., Galindo, N., Crespo, J., Nicolás, J. F., Santacatalina, M., & Carratala, A. (2021). Quantification of the impact of port activities on PM₁₀ levels at the port-city boundary of a mediterranean city. *Journal of Environmental Management*, 281. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111842>
- Crutzen, P. J., & Stoermer, E. F. (2000). The “Anthropocene” . *Global Change Newsletter*, 41, 17–18.
- Department for Environment UK, & Department for Environment, F. and R. A. S. G. W. G. and D. of the E. in N. I. (2018). *Ultrafine Particles (UFP) in the UK*.
- Donaldson, K., Brown, D., Clouter, A., Duffin, R., MacNee, W., Renwick, L., Tran, L., & Stone, V. (2002). The Pulmonary Toxicology of Ultrafine Particles. *Journal of Aerosol Medicine*, 15(2), 213–220. <https://doi.org/10.1089/089426802320282338>
- EEA. (2019). <https://www.eea.europa.eu/themes/air/health-impacts-of-air-pollution>
- Eichler, A., Gramlich, G., Kellerhals, T., Tobler, L., Rehren, T., & Schwikowski, M. (2017). Ice-core evidence of earliest extensive copper metallurgy in the Andes 2700 years ago. *Scientific Reports*, 7. <https://doi.org/10.1038/srep41855>
- Engeman, C. D., Baumgartner, L., Carr, B. M., Fish, A. M., Meyerhofer, J. D., Satterfield, T. A., Holden, P. A., & Harthorn, B. H. (2012). Governance implications of nanomaterials companies' inconsistent risk perceptions and safety practices. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(3). <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0749-0>
- Fang, F., Keating, N. L., Mucci, L. A., Adami, H.-O., Stampfer, M. J., Valdimarsdóttir, U., & Fall, K. (2010). Immediate risk of suicide and cardiovascular death after a prostate cancer diagnosis: cohort study in the United States. *Journal of the National Cancer Institute*, 102(5), 307–314.
- Fonseca, A. S., Kuijpers, E., Kling, K. I., Levin, M., Koivisto, A. J., Nielsen, S. H., Fransman, W., Fedutik, Y., Jensen, K. A., & Koponen, I. K. (2018). Particle release and control of worker exposure during laboratory-scale synthesis, handling and simulated spills of manufactured nanomaterials in fume hoods. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(2). <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4136-3>
- Fonseca, A. S., Viitanen, A.-K., Koivisto, A. J., Kangas, A., Huhtiniemi, M., Hussein, T., Vanhala, E., Viana, M., Querol, X., & Hämeri, K. (2015). Characterization of Exposure to Carbon Nanotubes in an Industrial Setting. *The Annals of Occupational Hygiene*, 59(5), 586–599. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meu110>

- Foote, E. (1856). Circumstances affecting the heat of the sun's rays. *Am. J. Sci. Arts*, 22(66), 382–383.
- Gabrielli, P., Wegner, A., Sierra-Hernández, R., Beaudon, E., Davis, M., Barker, J. D., & Thompson, L. G. (2020). Early atmospheric contamination on the top of the Himalayas since the onset of the European Industrial Revolution. *PNAS*, 117(8), 3967–3973. <https://doi.org/10.1073/pnas.1910485117/-/DCSupplemental>
- Gakidou, E., Afshin, A., Abajobir, A. A., Abate, K. H., Abbafati, C., Abbas, K. M., Abd-Allah, F., Abdulle, A. M., Abera, S. F., Aboyans, V., Abu-Raddad, L. J., Abu-Rmeileh, N. M. E., Abyu, G. Y., Adedeji, I. A., Adetokunboh, O., Afarideh, M., Agrawal, A., Agrawal, S., Ahmadieh, H., ... Murray, C. J. L. (2017). Global, regional, and national comparative risk assessment of 84 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks, 1990–2016: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2016. *The Lancet*, 390(10100), 1345–1422. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)32366-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)32366-8)
- Gewurtz, S. B., Bhavsar, S. P., Crozier, P. W., Diamond, M. L., Helm, P. A., Marvin, C. H., & Reiner, E. J. (2009). Perfluoroalkyl contaminants in window film: Indoor/outdoor, urban/rural, and winter/summer contamination and assessment of carpet as a possible source. *Environmental Science and Technology*, 43(19), 7317–7323. <https://doi.org/10.1021/es9002718>
- Göhler, D., Stintz, M., Hillemann, L., & Vorbau, M. (2010). Characterization of nanoparticle release from surface coatings by the simulation of a sanding process. *Annals of Occupational Hygiene*, 54(6), 615–624. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meq053>
- Goldberg, E. D. (1985). *Black carbon in the environment: properties and distribution*.
- Gomes, J., Guerreiro, C., Lavrador, D., Carvalho, P. A., & Miranda, R. M. (2013a). TEM analysis as a tool for toxicological assessment of occupational exposure to airborne nanoparticles from welding. *Microscopy and Microanalysis*, 19(S4), 153–154. <https://doi.org/10.1017/s1431927613001384>
- Gonzalez-Pech, N. I., Stebounova, L. v., Ustunol, I. B., Park, J. H., Renee Anthony, T., Peters, T. M., & Grassian, V. H. (2019). Size, composition, morphology, and health implications of airborne incidental metal-containing nanoparticles. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 16(6), 387–399. <https://doi.org/10.1080/15459624.2018.1559925>
- Götschi, T., Heinrich, J., Sunyer, J., & Künzli, N. (2008). Long-term effects of ambient air pollution on lung function: A review. *Epidemiology*, 19(5), 690–701. <https://doi.org/10.1097/EDE.0b013e318181650f>
- Grassian, V. H., O'Shaughnessy, P. T., Adamcakova-Dodd, A., Pettibone, J. M., & Thorne, P. S. (2007). Inhalation exposure study of Titanium dioxide nanoparticles with a primary

- particle size of 2 to 5 nm. *Environmental Health Perspectives*, 115(3), 397–402. <https://doi.org/10.1289/ehp.9469>
- Grieshop, A. P., Reynolds, C. C. O., Kandlikar, M., & Dowlatabadi, H. (2009). A black-carbon mitigation wedge. *Nature Geoscience*, 2(8), 533–534. <https://doi.org/10.1038/ngeo595>
- Gwinn, M. R., & Vallyathan, V. (2006). Nanoparticles: Health effects - Pros and cons. In *Environmental Health Perspectives* (Vol. 114, Issue 12, pp. 1818–1825). <https://doi.org/10.1289/ehp.8871>
- Harrison, R. M., Shi, J. P., Xi, S., Khan, A., Mark, D., Kinnersley, R., & Yin, J. (2000). Measurement of number, mass and size distribution of particles in the atmosphere. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358(1775), 2567–2580. <https://doi.org/10.1098/rsta.2000.0669>
- Hebisch, R., & Lahaniatis, M. (2005). *Sampling and determining aerosols and their chemical components Environmental levels and risk assessment of chlorinated paraffins (polychloro-n-alkanes) View project Mediterranean Scientific Association of Environmental Protection (MESAEP) View project*. <https://doi.org/10.13140/2.1.4181.9202>
- Heitbrink, W. A., Lo, L. M., & Dunn, K. H. (2015). Exposure controls for nanomaterials at three manufacturing sites. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 12(1), 16–28. <https://doi.org/10.1080/15459624.2014.930559>
- Hinds, W. C. (1982). *Filtration, Aerosol Technology*. John Wiley and Sons Inc., New York.
- Hinds, W. C., & Zhu, Y. (2022a). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, (3rd ed.). Wiley (John Wiley & Sons).
- Hinds, W. C., & Zhu, Y. (2022b). *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. John Wiley & Sons.
- Hmeri, K., Lhde, T., Hussein, T., Koivisto, J., & Savolainen, K. (2009). Facing the key workplace challenge: Assessing and preventing exposure to nanoparticles at source. In *Inhalation Toxicology* (Vol. 21, Issue SUPPL. 1, pp. 17–24). <https://doi.org/10.1080/08958370902942525>
- Hong, S., Candelone, J.-P., & Patterson, C. C. (1994). Greenland Ice Evidence of Hemispheric Lead Pollution Two Millennia Ago by Greek and Roman Civilizations. In *Boutron Source: Science* (Vol. 265, Issue 5180).
- Houlden, G., McNeil, S., Aminu-Kano, M., & Bell, J. N. B. (1990). Air pollution and agricultural aphid pests. I: Fumigation experiments with SO₂ and NO₂. *Environmental Pollution*, 67(4), 305–314. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0269-7491\(90\)90068-N](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0269-7491(90)90068-N)
- Ibfeldt, E., Bonde, J. P., & Hansen, J. (2010). Exposure to metal welding fume particles and risk for cardiovascular disease in Denmark: a prospective cohort study. *Occupational and Environmental Medicine*, 67(11), 772–777.

- International Organization for Standardization. (2007). *Workplace atmospheres — Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols — Inhalation exposure characterization and assessment*.
- Janssen, N. A. H., Gerlofs-Nijland, M. E., Lanki, T., Salonen, R. O., Cassee, F., Hoek, G., Fischer, P., Brunekreef, B., & Krzyzanowski, M. (2012). *Health effects of black carbon*. World Health Organization. Regional Office for Europe.
- Johnston, C. J., Finkelstein, J. N., Mercer, P., Corson, N., Gelein, R., & Oberdorster, G. (2000). Pulmonary effects induced by ultrafine PTFE particles. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 168(3), 208–215. <https://doi.org/10.1006/taap.2000.9037>
- John, W., Wall, S. M., Ondo, J. L., & Winklmayr, W. (1990). Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(9), 2349–2359. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90327-J](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90327-J)
- Kaivonen, S., & Ngai, E. C. H. (2020). Real-time air pollution monitoring with sensors on city bus. *Digital Communications and Networks*, 6(1), 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.dcan.2019.03.003>
- Kaluza, S., Balderhaar, J. K., Orthen, B., Honnert, B., Jankowska, E., Pietrowski, P., Rosell, M^a. G., Tanarro, C., Tejedor, J., & Zugasti, A. (2010). *Workplace exposure to nanoparticles*.
- Karottki, D. G., Spilak, M., Frederiksen, M., Gunnarsen, L., Brauner, E. V., Kolarik, B., Andersen, Z. J., Sigsgaard, T., Barregard, L., & Strandberg, B. (2013). An indoor air filtration study in homes of elderly: cardiovascular and respiratory effects of exposure to particulate matter. *Environmental Health*, 12, 1–10.
- Keuken, M., Roemer, M., & van den Elshout, S. (2009). Trend analysis of urban NO₂ concentrations and the importance of direct NO₂ emissions versus ozone/NO_x equilibrium. *Atmospheric Environment*, 43(31), 4780–4783. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.043>
- Khomenko, S., Cirach, M., Pereira-Barboza, E., Mueller, N., Barrera-Gómez, J., Rojas-Rueda, D., de Hoogh, K., Hoek, G., & Nieuwenhuijsen, M. (2021). Premature mortality due to air pollution in European cities: a health impact assessment. *The Lancet Planetary Health*, 5(3), e121–e134. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(20\)30272-2](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(20)30272-2)
- Kirrane, E. F., Luben, T. J., Benson, A., Owens, E. O., Sacks, J. D., Dutton, S. J., Madden, M., & Nichols, J. L. (2019). A systematic review of cardiovascular responses associated with ambient black carbon and fine particulate matter. *Environment International*, 127, 305–316.
- Klepeis, N. E., NELSON, W. C., OTT, W. R., ROBINSON, J. P., TSANG, A. M., SWITZER, P., BEHAR, J. V, HERN, S. C., & ENGELMANN, W. H. (2001). The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental

- pollutants. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 11(3), 231–252. <https://doi.org/10.1038/sj.jea.7500165>
- Kodama, Y., Arashidani, K., Tokui, N., Kawamoto, T., Matsuno, K., Kunugita, N., & Minakawa, N. (2002). Environmental NO₂ concentration and exposure in daily life along main roads in Tokyo. *Environmental Research*, 89(3), 236–244. <https://doi.org/10.1006/enrs.2002.4350>
- Koivisto, A. J., Bluhme, A. B., Kling, K. I., Fonseca, A. S., Redant, E., Andrade, F., Hougaard, K. S., Krepker, M., Prinz, O. S., Segal, E., Holländer, A., Jensen, K. A., Vogel, U., & Koponen, I. K. (2018). Occupational exposure during handling and loading of halloysite nanotubes – A case study of counting nanofibers. *NanoImpact*, 10, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2018.04.003>
- Kopp, R. E., & Mauzerall, D. L. (2010). Assessing the climatic benefits of black carbon mitigation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(26), 11703–11708.
- Kreatsoulas, C., & Anand, S. S. (2010). The impact of social determinants on cardiovascular disease. *Canadian Journal of Cardiology*, 26, 8C-13C.
- Kuempel, E. D., Attfield, M. D., Vallyathan, V., Lapp, N. L., Hale, J. M., Smith, R. J., & Castranova, V. (2003). Pulmonary inflammation and crystalline silica in respirable coal mine dust: dose response. *Journal of Biosciences*, 28, 61–69.
- Kuhlbusch, T. A. J. (1998). Black Carbon and the Carbon Cycle. *Science*, 280(5371), 1903–1904. <https://doi.org/10.1126/science.280.5371.1903>
- Kuhlbusch, T. A. J., Asbach, C., Fissan, H., Göhler, D., & Stintz, M. (2011). Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. In *Particle and Fibre Toxicology* (Vol. 8). <https://doi.org/10.1186/1743-8977-8-22>
- Kulmala, M., & Kerminen, V. M. (2008). On the formation and growth of atmospheric nanoparticles. *Atmospheric Research*, 90(2–4), 132–150. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.01.005>
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V. M., Birmili, W., & McMurry, P. H. (2004). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35(2), 143–176. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.10.003>
- Landrigan, P. J., Fuller, R., Acosta, N. J. R., Adeyi, O., Arnold, R., Basu, N. (Nil), Baldé, A. B., Bertollini, R., Bose-O'Reilly, S., Boufford, J. I., Breyse, P. N., Chiles, T., Mahidol, C., Coll-Seck, A. M., Cropper, M. L., Fobil, J., Fuster, V., Greenstone, M., Haines, A., ... Zhong, M. (2018). The *Lancet* Commission on pollution and health. *The Lancet*, 391(10119), 462–512. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)32345-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)32345-0)
- Ledoux, F., Roche, C., Cazier, F., Beaugard, C., & Courcot, D. (2018). Influence of ship emissions on NO_x, SO₂, O₃ and PM concentrations in a North-Sea harbor in France.

- Journal of Environmental Sciences (China)*, 71, 56–66.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.030>
- Lee, K. P., Trochimowicz, H. J., Reinhardt, C. F., & Lee, Y. (1985). Pulmonary Response of Rats Exposed to Titanium Dioxide (TiO₂) by Inhalation for Two Years Pulmonary Response of Rats Exposed to Titanium Dioxide (TiO₂) by Inhalation for Two. In *TOXICOLOGY AND APPLIED PHARMACOLOGY* (Vol. 79).
- Liu, B., Wu, J., Wang, J., Shi, L., Meng, H., Dai, Q., Wang, J., Song, C., Zhang, Y., Feng, Y., & Hopke, P. K. (2021). Chemical characteristics and sources of ambient PM_{2.5} in a harbor area: Quantification of health risks to workers from source-specific selected toxic elements. *Environmental Pollution*, 268. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115926>
- López, M., Lilao, A. L., Ribalta, C., Martínez, Y., Piña, N., Ballesteros, A., Fito, C., Koehler, K., Newton, A., Monfort, E., & Viana, M. (2021). Particle release from refit operations in shipyards: Exposure, toxicity and environmental implication. *Science of The Total Environment*, 804, 150216. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150216>
- López, M., Reche, C., Pérez-Albaladejo, E., Porte, C., Balasch, A., Monfort, E., Eljarrat, E., & Viana, M. (2022). E-waste dismantling as a source of personal exposure and environmental release of fine and ultrafine particles. *Science of The Total Environment*, 833(December 2021), 154871. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154871>
- Manoli, E., Chelioti-Chatzidimitriou, A., Karageorgou, K., Kouras, A., Voutsas, D., Samara, C., & Kampanos, I. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements bounded to airborne PM₁₀ in the harbor of Volos, Greece: Implications for the impact of harbor activities. *Atmospheric Environment*, 167, 61–72. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.08.001>
- Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., & Vecchi, R. (2001). Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). In *Atmospheric Environment* (Vol. 35).
- Martín, F., Pujadas, M., Artiñano, B., Gómez-Moreno, F., Palomino, I., Moreno, N., Alastuey, A., Querol, X., Basora, J., Luaces, J. A., & Guerra, A. (2007). Estimates of atmospheric particle emissions from bulk handling of dusty materials in Spanish Harbours. *Atmospheric Environment*, 41(30), 6356–6365. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.12.003>
- McCarty, L. S., Borgert, C. J., & Posthuma, L. (2018). The regulatory challenge of chemicals in the environment: Toxicity testing, risk assessment, and decision-making models. In *Regulatory Toxicology and Pharmacology* (Vol. 99, pp. 289–295). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2018.10.001>
- McConnell, J. R., Maselli, O. J., Sigl, M., Vallelonga, P., Neumann, T., Anschütz, H., Bales, R. C., Curran, M. A. J., Das, S. B., Edwards, R., Kipfstuhl, S., Layman, L., & Thomas, E. R.

- (2014). Antarctic-wide array of high-resolution ice core records reveals pervasive lead pollution began in 1889 and persists today. *Scientific Reports*, 4. <https://doi.org/10.1038/srep05848>
- McLachlan, J. A. (1993). Functional toxicology: a new approach to detect biologically active xenobiotics. *Environmental Health Perspectives*, 101(5), 386–387.
- Merico, E., Dinoi, A., & Contini, D. (2019). Development of an integrated modelling-measurement system for near-real-time estimates of harbour activity impact to atmospheric pollution in coastal cities. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 73, 108–119. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2019.06.009>
- Mészáros, E. (1999). *Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry*. Budapest: Acad. Kiado.
- Miller, R. J., Adeleye, A. S., Page, H. M., Kui, L., Lenihan, H. S., & Keller, A. A. (2020). Nano and traditional copper and zinc antifouling coatings: metal release and impact on marine sessile invertebrate communities. *Journal of Nanoparticle Research*, 22(5). <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04875-x>
- Monfort, E., Sanfélix, V., Celades, I., Gomar, S., Martín, F., Aceña, B., & Pascual, A. (2011). Diffuse PM10 emission factors associated with dust abatement technologies in the ceramic industry. *Atmospheric Environment*, 45(39), 7286–7292. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.038>
- Monn, C. (2001). Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone. In *Atmospheric Environment* (Vol. 35).
- Morawska, L., Ayoko, G. A., Bae, G. N., Buonanno, G., Chao, C. Y. H., Clifford, S., Fu, S. C., Hänninen, O., He, C., Isaxon, C., Mazaheri, M., Salthammer, T., Waring, M. S., & Wierzbicka, A. (2017). Airborne particles in indoor environment of homes, schools, offices and aged care facilities: The main routes of exposure. In *Environment International* (Vol. 108, pp. 75–83). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.07.025>
- Moreno, T., Reche, C., Rivas, I., Cruz Minguillón, M., Martins, V., Vargas, C., Buonanno, G., Parga, J., Pandolfi, M., Brines, M., Ealo, M., Sofia Fonseca, A., Amato, F., Sosa, G., Capdevila, M., de Miguel, E., Querol, X., & Gibbons, W. (2015). Urban air quality comparison for bus, tram, subway and pedestrian commutes in Barcelona. *Environmental Research*, 142, 495–510. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.07.022>
- Noble, C., & Prather, K. (1998). Air pollution: the role of particles. *Physics World*, 11(1), 39.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., & Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. In *Environmental Health Perspectives* (Vol. 113, Issue 7, pp. 823–839). <https://doi.org/10.1289/ehp.7339>

- Parra, A., & Orozco, J. (2005). Monitoreo De Material Particulado-Fraccion Respirable (Pm2.5) En Pamplona. *Bistua: Revista de La Facultad de Ciencias Básicas*, 3(2), 1–11.
- Pérez, N., Pey, J., Reche, C., Cortés, J., Alastuey, A., & Querol, X. (2016). Impact of harbour emissions on ambient PM10 and PM2.5 in Barcelona (Spain): Evidences of secondary aerosol formation within the urban area. *Science of the Total Environment*, 571, 237–250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.025>
- Putaud, J. P., Raes, F., Dingenen, R. V., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ... Wiedensohler, A. (2004). A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38(16), 2579–2595. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.041>
- Querol, X., Alastuey, es, Rodriguez, S., Ruiz, C. R., Cots, N., Massagu, G., & Puig, O. (n.d.). *Atmospheric Environment 35 (2001) 6407-6419 PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain.*
- Raaschou-Nielsen, O., Andersen, Z. J., Beelen, R., Samoli, E., Stafoggia, M., Weinmayr, G., Hoffmann, B., Fischer, P., Nieuwenhuijsen, M. J., Brunekreef, B., Xun, W. W., Katsouyanni, K., Dimakopoulou, K., Sommar, J., Forsberg, B., Modig, L., Oudin, A., Oftedal, B., Schwarze, P. E., ... Hoek, G. (2013). Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: Prospective analyses from the European Study of Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE). *The Lancet Oncology*, 14(9), 813–822. [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(13\)70279-1](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(13)70279-1)
- Rai, M., & Ingle, A. (2012). Role of nanotechnology in agriculture with special reference to management of insect pests. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 94(2), 287–293. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-3969-4>
- Rasmussen, B., Krapež, B., Muhling, J. R., & Suvorova, A. (2015). Precipitation of iron silicate nanoparticles in early Precambrian oceans marks Earth's first iron age. *Geology*, 43(4), 303–306. <https://doi.org/10.1130/G36309.1>
- Ribalta, C., Koivisto, A. J., Salmatoniadis, A., López-Lilao, A., Monfort, E., & Viana, M. (2019). Modeling of high nanoparticle exposure in an indoor industrial scenario with a one-box model. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(10). <https://doi.org/10.3390/ijerph16101695>
- Ribalta, C., López-Lilao, A., Estupiñá, S., Fonseca, A. S., Tobías, A., García-Cobos, A., Minguillón, M. C., Monfort, E., & Viana, M. (2019). Health risk assessment from exposure to particles during packing in working environments. *Science of the Total Environment*, 671, 474–487. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.347>

- Ribalta, C., Viana, M., López-Lilao, A., Estupiñá, S., Minguillón, M. C., Mendoza, J., Díaz, J., Dahmann, D., & Monfort, E. (2019). On the Relationship between Exposure to Particles and Dustiness during Handling of Powders in Industrial Settings. *Annals of Work Exposures and Health*, 63(1), 107–123. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxy092>
- Rivas, I., Viana, M., Moreno, T., Bouso, L., Pandolfi, M., Alvarez-Pedrerol, M., Forn, J., Alastuey, A., Sunyer, J., & Querol, X. (2015). Outdoor infiltration and indoor contribution of UFP and BC, OC, secondary inorganic ions and metals in PM_{2.5} in schools. *Atmospheric Environment*, 106, 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.055>
- Rodríguez, S., Van Dingenen, R., Putaud, J. P., Dell'Acqua, A., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Chenery, S., Ho, K. F., Harrison, R., Tardivo, R., Scarnato, B., & Gemelli, V. (2007). A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(9), 2217–2232. <https://doi.org/10.5194/acp-7-2217-2007>
- Rodríguez, Y. R. (2014). Great Smog of London. In P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)* (Third Edition, pp. 796–797). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00027-0>
- Sabin, L. D., Kozawa, K., Behrentz, E., Winer, A. M., Fitz, D. R., Pankratz, D. v., Colome, S. D., & Fruin, S. A. (2005). Analysis of real-time variables affecting children's exposure to diesel-related pollutants during school bus commutes in Los Angeles. *Atmospheric Environment*, 39(29), 5243–5254. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.037>
- Salmatonidis, A., Ribalta, C., Sanfélix, V., Bezantakos, S., Biskos, G., Vulpoi, A., Simion, S., Monfort, E., & Viana, M. (2019). Workplace Exposure to Nanoparticles during Thermal Spraying of Ceramic Coatings. *Annals of Work Exposures and Health*, 63(1). <https://doi.org/10.1093/annweh/wxy094>
- Salmatonidis, A., Sanfélix, V., Carpio, P., Pawłowski, L., Viana, M., & Monfort, E. (2019). Effectiveness of nanoparticle exposure mitigation measures in industrial settings. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 222(6), 926–935. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.06.009>
- Salmatonidis, A., Viana, M., Biskos, G., & Bezantakos, S. (2020). Particle size distributions and hygroscopic restructuring of ultrafine particles emitted during thermal spraying. *Aerosol Science and Technology*, 54(12), 1359–1372. <https://doi.org/10.1080/02786826.2020.1784837>
- Salmatonidis, A., Viana, M., Pérez, N., Alastuey, A., de la Fuente, G. F., Angurel, L. A., Sanfélix, V., & Monfort, E. (2018). Nanoparticle formation and emission during laser ablation of ceramic tiles. *Journal of Aerosol Science*, 126, 152–168. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.09.006>

- Salvador, P., Artífano, B., Alonso, D. G., Querol, X., & Alastuey, A. (2004). Identification and characterisation of sources of PM₁₀ in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment*, 38(3), 435–447. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.070>
- Sanfelix, V. (2017). *Metodologías para la cuantificación de las emisiones difusas de material particulado en entornos industriales*. Universitat Jaume I.
- Sanfélix, V., Escrig, A., López-Lilao, A., Celades, I., & Monfort, E. (2015). On the source inversion of fugitive surface layer releases. Part I. Model formulation and application to simple sources. *Atmospheric Environment*, 109, 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.03.024>
- Santacatalina, M., Reche, C., Minguillón, M. C., Escrig, A., Sanfelix, V., Carratalá, A., Nicolás, J. F., Yubero, E., Crespo, J., Alastuey, A., Monfort, E., Miró, J. v., & Querol, X. (2010). Impact of fugitive emissions in ambient PM levels and composition. A case study in Southeast Spain. *Science of the Total Environment*, 408(21), 4999–5009. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.040>
- Saraga, D., Pateraki, S., Papadopoulos, A., Vasilakos, C., & Maggos, T. (2011). Studying the indoor air quality in three non-residential environments of different use: A museum, a printery industry and an office. *Building and Environment*, 46(11), 2333–2341. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.05.013>
- Saunders, R. W., & Plane, J. M. C. (2011). A photo-chemical method for the production of olivine nanoparticles as cosmic dust analogues. *Icarus*, 212(1), 373–382. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2010.12.019>
- Scerri, M. M., Kandler, K., & Weinbruch, S. (2016). Disentangling the contribution of Saharan dust and marine aerosol to PM₁₀ levels in the Central Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 147, 395–408. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.028>
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.
- Shvedova, A. A., Kisin, E. R., Mercer, R., Murray, A. R., Johnson, V. J., Potapovich, A. I., Tyurina, Y. Y., Gorelik, O., Arepalli, S., Schwegler-Berry, D., Hubbs, A. F., Antonini, J., Evans, D. E., Ku, B.-K., Ramsey, D., Maynard, A., Kagan, V. E., Castranova, V., Baron, P., & Cas-Tranova, V. (2005). Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-walled carbon nanotubes in mice. *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol*, 289, 698–708. <https://doi.org/10.1152/ajplung.00084.2005>-Single
- Sindhu, M., Kalaivani, P., & Prabhakaran, R. (2022). Enhanced anticancer property of bio-organometallic nano composites: Design, characterization, and biological evaluation. *Applied Organometallic Chemistry*, 36(1). <https://doi.org/10.1002/aoc.6488>

- Sorte, S., Arunachalam, S., Naess, B., Seppanen, C., Rodrigues, V., Valencia, A., Borrego, C., & Monteiro, A. (2019). Assessment of source contribution to air quality in an urban area close to a harbor: Case-study in Porto, Portugal. *Science of the Total Environment*, 662, 347–360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.185>
- Sorte, S., Rodrigues, V., Borrego, C., & Monteiro, A. (2020). Impact of harbour activities on local air quality: A review. In *Environmental Pollution* (Vol. 257). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113542>
- Steinfeld, J. I., Raes, F., Dingenen, R. Van, Elisabetta, V., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld, J. H., Adams, P., Rodriguez, P., Bhanu Sankara Rao, K., Rodríguez-de-Dios, I., van Oosten, J. M. F., Igartua, J. J., Charron, A., Harrison, R. M., Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., ... McMurry, P. H. (1998). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, 37(7), 26. <https://doi.org/10.1080/00139157.1999.10544295>
- Stoyneva-Gärtner, M., Uzunov, B., & Gärtner, G. (2022). Aeroterrestrial and Extremophilic Microalgae as Promising Sources for Lipids and Lipid Nanoparticles in Dermal Cosmetics. *Cosmetics*, 9(1). <https://doi.org/10.3390/cosmetics9010011>
- Strambeanu, N., Demetrovici, L., & Dragos, D. (2015). Natural Sources of Nanoparticles. In M. Lungu, A. Neculae, M. Bunoiu, & C. Biris (Eds.), *Nanoparticles' Promises and Risks: Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and the Environment* (pp. 9–19). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-11728-7_2
- Sunyer, J., & Basagaña, X. (2001). Particles, and not gases, are associated with the risk of death in patients with chronic obstructive pulmonary disease. *International Journal of Epidemiology*, 30(5), 1138–1140. <https://doi.org/10.1093/ije/30.5.1138>
- Trechera, P., Garcia-Marlès, M., Liu, X., Reche, C., Pérez, N., Savadkoohi, M., Beddows, D., Salma, I., Vörösmarty, M., Casans, A., Casquero-Vera, J. A., Hueglin, C., Marchand, N., Chazeau, B., Gille, G., Kalkavouras, P., Mihalopoulos, N., Ondracek, J., Zikova, N., ... Querol, X. (2023). Phenomenology of ultrafine particle concentrations and size distribution across urban Europe. *Environment International*, 172. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107744>
- Trechera, P., Moreno, T., Córdoba, P., Moreno, N., Amato, F., Cortés, J., Zhuang, X., Li, B., Li, J., Shanguan, Y., Dominguez, A. O., Kelly, F., Mhadhbi, T., Jaffrezo, J. L., Uzu, G., & Querol, X. (2021). Geochemistry and oxidative potential of the respirable fraction of powdered mined Chinese coals. *Science of the Total Environment*, 800. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149486>
- Turner, A. (2010). Marine pollution from antifouling paint particles. *Marine Pollution Bulletin*, 60(2), 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.004>

- Van Broekhuizen, P. (2013). Nano reference values in the Netherlands View project. *Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft*, 13(10), 407–414. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.17576.24329>
- van BROEKHUIZEN, P., van VEELLEN, W. I. M., STREEKSTRA, W.-H., SCHULTE, P., & REIJNDERS, L. (2012). Exposure Limits for Nanoparticles: Report of an International Workshop on Nano Reference Values. *The Annals of Occupational Hygiene*, 56(5), 515–524. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mes043>
- van Broekhuizen, P., van Veelen, W., Streekstra, W. H., Schulte, P., & Reijnders, L. (2012). Exposure limits for nanoparticles: Report of an international workshop on nano reference values. *Annals of Occupational Hygiene*, 56(5), 515–524. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mes043>
- Viana, M., de Leeuw, F., Bartonova, A., Castell, N., Ozturk, E., & Ortiz, A. G. (2020). Air quality mitigation in European cities: Status and challenges ahead. *Environment International*, 143, 105907.
- Viana, M., Díez, S., & Reche, C. (2011). Indoor and outdoor sources and infiltration processes of PM1 and black carbon in an urban environment. *Atmospheric Environment*, 45(35), 6359–6367. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.044>
- Viana, M., Fonseca, A. S., Querol, X., López-Lilao, A., Carpio, P., Salmatonidis, A., & Monfort, E. (2017). Workplace exposure and release of ultrafine particles during atmospheric plasma spraying in the ceramic industry. *Science of the Total Environment*, 599–600, 2065–2073. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.132>
- Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., & Hitznerberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. In *Journal of Aerosol Science* (Vol. 39, Issue 10, pp. 827–849). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>
- Viana, M., Rizza, V., Tobías, A., Carr, E., Corbett, J., Sofiev, M., Karanasiou, A., Buonanno, G., & Fann, N. (2020). Estimated health impacts from maritime transport in the Mediterranean region and benefits from the use of cleaner fuels. *Environment International*, 138(November 2019). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105670>
- Viitanen, A. K., Uuksulainen, S., Koivisto, A. J., Hämeri, K., & Kauppinen, T. (2017). Workplace measurements of ultrafine particles-A literature review. In *Annals of Work Exposures and Health* (Vol. 61, Issue 7, pp. 749–758). Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxx049>

- Wallace, L. (2006). Indoor Sources of Ultrafine and Accumulation Mode Particles: Size Distributions, Size-Resolved Concentrations, and Source Strengths. *Aerosol Science and Technology*, 40(5), 348–360. <https://doi.org/10.1080/02786820600612250>
- Waris, A. A., Athar, T., Fatima, H., & Nisar, M. (2021). Nanotoxicology-toxicology of nanomaterials and incidental nanomaterials. In *Nanomaterials: Synthesis, Characterization, Hazards and Safety* (pp. 123–143). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-823823-3.00003-3>
- Wehner, B., & Wiedensohler, A. (2003). Long term measurements of submicrometer urban aerosols: Statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(3), 867–879. <https://doi.org/10.5194/acp-3-867-2003>
- Weschler, C. J. (2011). Chemistry in indoor environments: 20years of research. *Indoor Air*, 21(3), 205–218. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2011.00713.x>
- WHO. (2009). *WHO guidelines for indoor air quality: dampness and mould* (E. Heseltine & J. Rosen, Eds.).
- WHO. (2021). *WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide*. World Health Organization.
- WHO. (2022). [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
- WHO-Regional Office for Europe. (2010). *WHO Guidelines for Indoor Air Quality. Selected Pollutants*. www.euro.who.int
- Zalk, D. M., Paik, S. Y., & Chase, W. D. (2019). A Quantitative Validation of the Control Banding Nanotool. *Annals of Work Exposures and Health*, 63(8), 898–917. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxz057>
- Zheng, Y., Zhou, J., Fu, S. Z., Fan, J., & Wu, J. B. (2016). In vitro and in vivo studies on the inhibitory effects of myocardial cell culture medium on growth of a human lung adenocarcinoma cell line, A549. *Current Oncology (Toronto, Ont.)*, 23(1), e35-40. <https://doi.org/10.3747/co.23.2844>
- Zhu, S., Marshall, J. D., & Levinson, D. (2016). Population exposure to ultrafine particles: Size-resolved and real-time models for highways. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 49, 323–336. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trd.2016.09.010>

8.2. Referencias bibliográficas usadas en el capítulo de la Metodología

- Amato, F., Pérez, N., López, M., Ripoll, A., Alastuey, A., Pandolfi, M., Karanasiou, A., Salmatonidis, A., Padoan, E., Frasca, D., Marcoccia, M., Viana, M., Moreno, T., Reche, C., Martins, V., Brines, M., Minguillón, M. C., Ealo, M., Rivas, I., ... Querol, X. (2019). Vertical and horizontal fall-off of black carbon and NO₂ within urban blocks. *Science of the Total Environment*, 686(2), 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.434>
- Anandh, G., PrasannaVenkatesan, S., Goh, M., & Mathiyazhagan, K. (2021). Reuse assessment of WEEE: Systematic review of emerging themes and research directions. *Journal of Environmental Management*, 287, 112335. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112335>
- Asbach, C., Alexander, C., Clavaguera, S., Dahmann, D., Dozol, H., Faure, B., Fierz, M., Fontana, L., Iavicoli, I., Kaminski, H., MacCalman, L., Meyer-Plath, A., Simonow, B., van Tongeren, M., & Todea, A. M. (2017). Review of measurement techniques and methods for assessing personal exposure to airborne nanomaterials in workplaces. *Science of the Total Environment*, 603-604(October), 793-806. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.049>
- Asbach, C., Kuhlbusch, T. A. J., Kaminski, H., Stahlmecke, B., Plitzko, S., Götz, U., Voetz, M., Kiesling, H. J., & Dahmann, D. (s. f.). *NanoGEM Standard Operation Procedures for assessing exposure to nanomaterials, following a tiered approach, 2012*.
- Asbach, C., Kuhlbusch, T., Kaminski, H., Stahlmecke, B., Plitzko, S., Götz, U., Voetz, M., Kiesling, H.-J., & Dahmann, D. (2012). *Standard Operation Procedures for assessing exposure to nanomaterials, following a tiered approach*.
- Baldé, C. P., Gray, V., Kuehr, R., & Stegmann, P. (2017). *The Global E-Waste Monitor*.
- Balears, P. de. (2021). *Ship Refurbishment Stats*.
- Barkjohn, K. K., Holder, A. L., Frederick, S. G., & Clements, A. L. (2022). Correction and Accuracy of PurpleAir PM_{2.5} Measurements for Extreme Wildfire Smoke. *Sensors*, 22(24). <https://doi.org/10.3390/s22249669>
- Bessa, M. J., Brandão, F., Fokkens, P. H. B., Leseman, D. L. A. C., Boere, A. J. F., Cassee, F. R., Salmatonidis, A., Viana, M., Vulpoi, A., Simon, S., Monfort, E., Teixeira, J. P., & Fraga, S. (2021). In vitro toxicity of industrially relevant engineered nanoparticles in human alveolar epithelial cells: Air–liquid interface versus submerged cultures. *Nanomaterials*, 11(12), 1-19. <https://doi.org/10.3390/nano11123225>
- Bi, X., Simoneit, B. R. T., Wang, Z. Z., Wang, X., Sheng, G., & Fu, J. (2010). The major components of particles emitted during recycling of waste printed circuit boards in a typical e-waste workshop of South China. *Atmospheric Environment*, 44(35), 4440-4445.

- Bruno, G., Diglio, A., Passaro, R., Piccolo, C., & Quinto, I. (2021). Measuring spatial access to the recovery networks for WEEE: An in-depth analysis of the Italian case. *International Journal of Production Economics*, 240, 108210. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2021.108210>
- Bungadaeng, S., Prueksasit, T., & Siriwong, W. (2019). Inhalation exposure to respirable particulate matter among workers in relation to their e-waste open burning activities in Buriram Province, Thailand. *Sustainable Environment Research*, 1(1), 1-12. <https://doi.org/10.1186/s42834-019-0030-7>
- Calas, A., Uzu, G., Kelly, F. J., Houdier, S., Martins, J. M. F., Thomas, F., Molton, F., Charron, A., Dunster, C., & Oliete, A. (2018). Comparison between five acellular oxidative potential measurement assays performed with detailed chemistry on PM 10 samples from the city of Chamonix (France). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(11), 7863-7875.
- Ciuzas, D., Prasauskas, T., Krugly, E., Jurelionis, A., Seduikyte, L., & Martuzevicius, D. (2016). Indoor Air Quality Management by Combined Ventilation and Air Cleaning: An Experimental Study. *Aerosol and Air Quality Research*, 16(10), 2550-2559. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.10.0577>
- Cuesta-Mosquera, A., Močnik, G., Drinovec, L., Müller, T., Pfeifer, S., Cruz Minguillón, M., Björn, B., Buckley, P., Dudoitis, V., Fernández-García, J., Ferreira De Brito, J., Flentje, H., Heffernan, E., Kalivitis, N., & Wiedensohler, A. (s. f.). Intercomparison and characterization of 23 Aethalometers under laboratory and ambient air conditions: Procedures and unit-to-unit variabilities. *Luminita Marmureanu*, 13, 25. <https://doi.org/10.5194/amt-2020-344>
- Daellenbach, K. R., Uzu, G., Jiang, J., Cassagnes, L. E., Leni, Z., Vlachou, A., Stefenelli, G., Canonaco, F., Weber, S., Segers, A., Kuenen, J. J. P., Schaap, M., Favez, O., Albinet, A., Aksoyoglu, S., Dommen, J., Baltensperger, U., Geiser, M., El Haddad, I., ... Prévôt, A. S. H. (2020). Sources of particulate-matter air pollution and its oxidative potential in Europe. *Nature*, 587(7834), 414-419. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2902-8>
- Davoren, M., Herzog, E., Casey, A., Cottineau, B., Chambers, G., Byrne, H. J., & Lyng, F. M. (2007). In vitro toxicity evaluation of single walled carbon nanotubes on human A549 lung cells. *Toxicology in Vitro: An International Journal Published in Association with BIBRA*, 21(3), 438-448. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2006.10.007>
- Fenech, M. (2000). The in vitro micronucleus technique. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 455(1), 81-95. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0027-5107\(00\)00065-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0027-5107(00)00065-8)
- Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. N. (2000). CHAPTER 11 - Analytical Methods and Typical Atmospheric Concentrations for Gases and Particles. En B. J. Finlayson-Pitts & J. N.

- Pitts (Eds.), *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere* (pp. 547-656). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-012257060-5/50013-7>
- Fonseca, A. S., Talbot, N., Schwarz, J., Ondráček, J., Ždímal, V., Kozáková, J., Viana, M., Karanasiou, A., Querol, X., & Alastuey, A. (2016). Intercomparison of four different cascade impactors for fine and ultrafine particle sampling in two European locations. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 1-27.
- Gangwar, C., Choudhari, R., Chauhan, A., Kumar, A., Singh, A., & Tripathi, A. (2019). Assessment of air pollution caused by illegal e-waste burning to evaluate the human health risk. *Environment International*, 125, 191-199. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.051>
- Giulivo, M., Capri, E., Eljarrat, E., & Barceló, D. (2016). Analysis of organophosphorus flame retardants in environmental and biotic matrices using on-line turbulent flow chromatography-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1474, 71-78. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.10.042>
- Heal, M. R., Laxen, D. P. H., & Marner, B. B. (2019). Biases in the measurement of ambient nitrogen dioxide (NO₂) by palmers passive diffusion tube: A review of current understanding. En *Atmosphere* (Vol. 10, Número 7). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/atmos10070357>
- Jetter, J. J., Guo, Z., McBrien, J. A., & Flynn, M. R. (2002). Characterization of emissions from burning incense. *Science of The Total Environment*, 295(1), 51-67. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00043-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00043-8)
- Koehler, K. A., Clark, P., & Volckens, J. (2009). Development of a sampler for total aerosol deposition in the human respiratory tract. *Annals of Occupational Hygiene*, 53(7), 731-738. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mep053>
- Kumar, A., Holuszko, M., & Espinosa, D. C. R. (2017). E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resources, Conservation and Recycling*, 122, 32-42. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.018>
- López, M., López-Lilao, A., Romero, F., Pérez-Albaladejo, E., Pinteño, R., Porte, C., Balasch, A., Eljarrat, E., Viana, M., & Monfort, E. (2023). Size-resolved chemical composition and toxicity of particles released from refit operations in shipyards. *Science of the Total Environment*, 880. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163072>
- López, M., Reche, C., Pérez-Albaladejo, E., Porte, C., Balasch, A., Monfort, E., Eljarrat, E., & Viana, M. (2022). E-waste dismantling as a source of personal exposure and environmental release of fine and ultrafine particles. *Science of The Total Environment*, 833(December 2021), 154871. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154871>
- Maceira, A., Borrull, F., & Marcé, R. M. (2019). Occurrence of plastic additives in outdoor air particulate matters from two industrial parks of Tarragona, Spain: Human inhalation

- intake risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 373, 649-659. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.014>
- Nti, A. A. A., Arko-Mensah, J., Botwe, P. K., Dwomoh, D., Kwarteng, L., Takyi, S. A., Acquah, A. A., Tettey, P., Basu, N., Batterman, S., Robins, T. G., & Fobil, J. N. (2020). Effect of particulate matter exposure on respiratory health of e-waste workers at agbogbloshie, Accra, Ghana. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(9), 1-15. <https://doi.org/10.3390/ijerph17093042>
- Pandolfi, M., Alados Arboledas, L., Alastuey, A., Andrade, M., Artiñano, B., Backman, J., Baltensperger, U., Bonasoni, P., Bukowiecki, N., & Collaud Coen, M. (2017). *A European aerosol phenomenology-6: Scattering properties of atmospheric aerosol particles from 28 ACTRIS sites [Discussion paper]*.
- Pérez-Albaladejo, E., Lacorte, S., & Porte, C. (2019). Differential Toxicity of Alkylphenols in JEG-3 Human Placental Cells: Alteration of P450 Aromatase and Cell Lipid Composition. *Toxicological Sciences*, 167(2), 336-346. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfy243>
- Perkins, D. N., Brune Drisse, M. N., Nxele, T., & Sly, P. D. (2014). E-waste: A global hazard. *Annals of Global Health*, 80(4), 286-295. <https://doi.org/10.1016/j.aogh.2014.10.001>
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massagué, G., & Puig, O. (2001). PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, 35(36), 6407-6419. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00361-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00361-2)
- Reche, C., Moreno, T., Martins, V., Minguillón, M. C., Jones, T., de Miguel, E., Capdevila, M., Centelles, S., & Querol, X. (2017). Factors controlling particle number concentration and size at metro stations. *Atmospheric Environment*, 156, 169-181. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.002>
- Ribalta, C., López-Lilao, A., Estupiñá, S., Fonseca, A. S., Tobías, A., García-Cobos, A., Minguillón, M. C., Monfort, E., & Viana, M. (2019). Health risk assessment from exposure to particles during packing in working environments. *Science of the Total Environment*, 671, 474-487. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.347>
- Ribalta, C., Viana, M., López-Lilao, A., Estupiñá, S., Minguillón, M. C., Mendoza, J., Díaz, J., Dahmann, D., & Monfort, E. (2019). On the Relationship between Exposure to Particles and Dustiness during Handling of Powders in Industrial Settings. *Annals of Work Exposures and Health*, 63(1), 107-123. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxy092>
- Tähti, E., & Goodfellow, H. (2001). Handbook of industrial ventilation. *San Diego: Academic Prcss, San Diego*.
- Tang, C. Y., & Yang, Z. (2017). Chapter 8 - Transmission Electron Microscopy (TEM). En N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, & D. Oatley-Radcliffe (Eds.), *Membrane Characterization*

(pp. 145-159). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>

Tansel, B. (2017). From electronic consumer products to e-wastes: Global outlook, waste quantities, recycling challenges. *Environment International*, 98, 35-45. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.10.002>

Trechera, P., Moreno, T., Córdoba, P., Moreno, N., Amato, F., Cortés, J., Zhuang, X., Li, B., Li, J., Shangguan, Y., Dominguez, A. O., Kelly, F., Mhadhbi, T., Jaffrezo, J. L., Uzu, G., & Querol, X. (2021). Geochemistry and oxidative potential of the respirable fraction of powdered mined Chinese coals. *Science of the Total Environment*, 800. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149486>

Yu, C. H., Morandi, M. T., & Weisel, C. P. (2008). Passive dosimeters for nitrogen dioxide in personal/indoor air sampling: A review. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 18(5), 441-451. <https://doi.org/10.1038/jes.2008.22>

8.3. Referencias bibliográficas usadas en el capítulo de la Discusión

Asbach, C., Kuhlbusch, T. a J., Kaminski, H., Plitzko, S., Götz, U., Voetz, M., & Dahmann, D. (2012). *Authors: SOP-Tiered Approach Tiered Approach for the assessment of exposure to airborne nanoobjects in work- places.*

Balash, A., López, M., Reche, C., Viana, M., Moreno, T., & Eljarrat, E. (2022). Exposure of e-waste dismantlers from a formal recycling facility in Spain to inhalable organophosphate and halogenated flame retardants. *Chemosphere*, 294(January), 133775. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133775>

Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential—what they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, 235, 337–351.

Chen, S., Wang, T., Song, W., Tang, Z., Cao, Z., Chen, H., Lian, Y., Hu, X., Zheng, W., & Lian, H. (2022). A novel particulate matter sampling and cell exposure strategy based on agar membrane for cytotoxicity study. *Chemosphere*, 300, 134473. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134473>

Daellenbach, K. R., Uzu, G., Jiang, J., Cassagnes, L. E., Leni, Z., Vlachou, A., Stefenelli, G., Canonaco, F., Weber, S., Segers, A., Kuenen, J. J. P., Schaap, M., Favez, O., Albinet, A., Aksoyoglu, S., Dommen, J., Baltensperger, U., Geiser, M., El Haddad, I., ... Prévôt, A. S. H. (2020). Sources of particulate-matter air pollution and its oxidative potential in Europe. *Nature*, 587(7834), 414–419. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2902-8>

Gao, N., Keane, M. J., Ong, T., Ye, J., Martin, J., Miller, W. E., & Wallace, W. E. (2002). Respirable Quartz and Kaolin Alumino-Silicate Induction of In Vitro Cytotoxicity and

- Apoptosis in the Presence of Surfactant or Serum: Caveats to Bioassay Interpretation . *The Annals of Occupational Hygiene*, 46(suppl_1), 50–52. https://doi.org/10.1093/annhyg/46.suppl_1.50
- He, C., Wang, X., Thai, P., Baduel, C., Gallen, C., Banks, A., Bainton, P., English, K., & Mueller, J. F. (2018). Organophosphate and brominated flame retardants in Australian indoor environments: Levels, sources, and preliminary assessment of human exposure. *Environmental Pollution*, 235, 670–679. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.017>
- Reverberi, A. P., D'Addona, D. M., Bruzzone, A. A. G., Teti, R., & Fabiano, B. (2019). Nanotechnology in machining processes: recent advances. *Procedia CIRP*, 79, 3–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.procir.2019.02.002>
- Ribalta, C., Viana, M., López-Lilao, A., Estupiñá, S., Minguillón, M. C., Mendoza, J., Díaz, J., Dahmann, D., & Monfort, E. (2019). On the Relationship between Exposure to Particles and Dustiness during Handling of Powders in Industrial Settings. *Annals of Work Exposures and Health*, 63(1), 107–123. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxy092>
- Sandhu, R., Singh, N., Dhankhar, J., Kama, G., & Sharma, R. (2018). Dynamic light scattering (DLS) technique, principle, theoretical considerations and applications. *Nanotechnol. Biochem. Tech. Assess. Qual. Saf. Milk Milk Prod*, 135–137.
- Salmatonidis, A., Sanfélix, V., Carpio, P., Pawłowski, L., Viana, M., & Monfort, E. (2019). Effectiveness of nanoparticle exposure mitigation measures in industrial settings. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 222(6), 926–935. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.06.009>
- Salmatonidis, A., Viana, M., Biskos, G., & Bezantakos, S. (2020). Particle size distributions and hygroscopic restructuring of ultrafine particles emitted during thermal spraying. *Aerosol Science and Technology*, 54(12), 1359–1372. <https://doi.org/10.1080/02786826.2020.1784837>
- VAN BROEKHUIZEN, P., VAN VEELLEN, W. I. M., STREEKSTRA, W.-H., SCHULTE, P., & REIJNDERS, L. (2012). Exposure Limits for Nanoparticles: Report of an International Workshop on Nano Reference Values. *The Annals of Occupational Hygiene*, 56(5), 515–524. <https://doi.org/10.1093/ /mes043>

