



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



*CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO  
ATMOSFÉRICO GENERADO EN REACTORES  
FOTOQUÍMICOS Y PROCEDENTE DE MUESTRAS  
AMBIENTALES*



**Memoria de tesis presentada por  
ESTHER MARÍA BORRÁS GARCÍA  
en el Departamento de Química de la Universitat  
Politécnica de Valencia, Valencia,**

**Julio 2013**

Director de Tesis

**Dr. Luis Antonio Tortajada Genaro**

Profesor e investigador

Departamento de Química

Universitat Politècnica de València



*A mi familia*

*“La ciencia se compone de errores, que a su vez son los pasos  
hacia la verdad” Julio Verne*



## AGRADECIMIENTOS

Nunca está de más ser agradecido con todas las personas que me han ayudado de uno u otro modo a poder realizar esta tesis doctoral.

En primer lugar y de modo destacado, agradecer a Luis todo el esfuerzo, tiempo y paciencia que ha tenido que emplear para que este trabajo se llevara a cabo. Su tenacidad y conocimientos han sido las piezas angulares sobre las que se ha construido esta investigación. Gracias por tantas horas dedicadas, tantos consejos, tantos años, aunque no siempre haya aceptado de buen agrado las críticas y recomendaciones. No solo como pilar de mi familia sino como director de tesis, todo esto no habría sido posible sin él.

En segundo lugar, al segundo pilar de mi vida: a Jaime. Él todavía no sabe lo que significa este esfuerzo y trabajo, que comenzó hace varios años y ahora está llegando a su fin. Sólo con un “mamá” se acababan los malos rollos, tensiones y discrepancias. Pensaba que presentar una tesis era como alcanzar un nivel superior dentro de las investigaciones pero ahora me doy cuenta de que para lo que de verdad sirve es para saber apreciar de verdad los momentos en familia.

En tercer lugar a mis padres, que desde hace ya años nunca han dudado de que esta tesis se finalizaría y siempre me han considerado capaz de conseguir todo lo que me he propuesto. Sus palabras de consuelo y apoyo me han acompañado en todos los momentos de mi vida. También, agradecer Teresa, Luis y Jose que como parte de mi familia siempre han creído en que estas investigaciones llegarían a buen puerto.

En cuarto lugar, a la Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM) y sobre todo al personal del departamento de química atmosférica, laboratorios EUPHORE: Mila, Mónica, Pilar, Paco, Tere, Amalia, Joaquín y Elisa, por su gran apoyo moral y técnico en la realización de las investigaciones que se detallan. La realización y éxito de los experimentos presentados, ha dependido en la mayor parte de las ocasiones de ellos.

En quinto lugar a mis amigos: las suprenenas, mis amigas de la infancia y otros grupos que han ido creciendo y madurando conmigo igual que ha ido creciendo y madurando esta tesis.

Finalmente, agradecer a las fuentes de financiación la Generalitat Valenciana, los proyectos de investigación nacionales e internacionales y a la Universitat Politècnica de Valencia y en concreto al Departamento de Química por darme la posibilidad de realizar y presentar este trabajo.

## RESUMEN

El material particulado atmosférico tiene un gran impacto en el clima, en la química atmosférica, en la biosfera y en salud humana. Es un sistema complejo debido a la gran cantidad de especies y a su continua evolución. Esta tesis profundiza en el conocimiento de la composición y propiedades de su fracción orgánica y los contaminantes que lo generan al degradarse en la troposfera. Para ello, se han desarrollado diversas metodologías de análisis, se han estudiado diferentes procesos de degradación atmosférica empleando cámaras de simulación atmosférica de alto volumen (EUPHORE) y se han realizado diferentes campañas de muestreo ambiental.

En primer lugar, se han estudiado los hidrocarburos aromáticos policíclicos, importantes componentes del material particulado primario. Se ha puesto a punto un método que permite su determinación, cuantificando sus niveles atmosféricos con muestreos en diferentes localizaciones. Además, se ha caracterizado su presencia en las emisiones de motores diésel ligeros, observándose diferencias significativas según la naturaleza del combustible y según los regímenes operativos de los motores.

En segundo lugar, se ha desarrollado una nueva metodología para la determinación de compuestos multi-oxigenados, aplicándose con éxito en la caracterización del material particulado secundario procedente de contaminantes biogénicos (isopreno y monoterpenos), identificando nuevos productos. Este método también ha sido empleado para determinar empíricamente los errores que cometen los sistemas de monitorización del material particulado atmosférico. Los resultados indican la existencia de una sub-estimación en la concentración másica y han proporcionado información sobre las especies implicadas. Finalmente, se han establecido variaciones estacionales de los compuestos multi-oxigenados mayoritarios y conexiones con los diferentes orígenes y focos de la contaminación.

En tercer lugar, se ha interpretado en profundidad el efecto de las condiciones oxidantes en las reacciones de foto-oxidación de los compuestos aromáticos, basándose en los datos obtenidos sobre la

composición química y las propiedades físicas del material particulado producido. En el caso del tolueno, se ha aportado información sobre la formación de material particulado a bajos niveles de  $\text{NO}_x$ , mejorando la caracterización de los compuestos multi-oxigenados a los que da lugar. En el caso del benceno, se han contribuido en el desarrollo del mecanismo de degradación atmosférica del benceno. La determinación de los rendimientos, densidades, etc, y la identificación de varios nuevos productos han permitido proponer los compuestos clave que actúan como precursores de material particulado. El estudio multi-generacional realizado con sus principales productos de degradación (fenol y catecol) ha confirmado estos resultados y ha establecido que la formación de partículas es función de la importancia relativa de dos canales de reacción controlados por la concentración de  $\text{NO}_x$ .

En cuarto y último lugar, se ha desarrollado una metodología para el análisis de plaguicidas en muestras atmosféricas, permitiendo el análisis de las diferentes familias más comúnmente empleadas en la Cuenca Mediterránea. La metodología se ha validado con ensayos en la cámara de simulación y mediante el análisis de muestras ambientales. Al tratarse de compuestos semi-volátiles se han observado tanto en la fase gaseosa como en el material particulado de origen primario. Finalmente, se ha estudiado la contribución de los productos de degradación de los plaguicidas. Los experimentos fotoquímicos han puesto de manifiesto que la degradación de los plaguicidas conduce a un elevado rendimiento en la formación de material secundario. La determinación de la composición química de la fracción orgánica ha demostrado que los plaguicidas son una fuente relevante de compuestos multi-oxigenados y ha posibilitado realizar propuestas sobre sus rutas de degradación en la troposfera.

En conclusión, los estudios realizados en la presente tesis han permitido mejorar en la descripción de las propiedades físicas y la composición química del material particulado orgánico atmosférico, identificando alrededor de 325 especies de diferentes familias químicas. La calidad de los datos obtenidos permite avanzar el conocimiento de los procesos químicos implicados en la reactividad atmosférica de varios destacados contaminantes e incide en la necesidad de una revisión de los programas de monitorización de la contaminación para garantizar la calidad del aire.



## RESUM

El material particulat atmosfèric té un gran impacte en el clima, en la química atmosfèrica, a la biosfera i en salut humana. És un sistema complex a causa de la gran quantitat d'espècies i la seua contínua evolució. Aquesta tesi aprofundeix en el coneixement de la composició i propietats de la seua fracció orgànica i els contaminants que el generen al degradar-se en la troposfera. Per això, s'han desenvolupat diverses metodologies d'anàlisi, s'han estudiat diferents processos de degradació atmosfèrica utilitzant càmeres de simulació atmosfèrica d'alt volum (EUPHORE) i s'han realitzat diferents campanyes de mostreig ambiental.

En primer lloc, s'han estudiat els hidrocarburs aromàtics policíclics, importants components del material particulat primari. S'ha posat a punt un mètode que permet la seua determinació, quantificant els seus nivells atmosfèrics amb mostres en diferents localitzacions. A més, s'ha caracteritzat la seua presència a les emissions de motors dièsel lleugers, observant diferències significatives segons la naturalesa del combustible i segons els règims operatius dels motors.

En segon lloc, s'ha desenvolupat una nova metodologia per a la determinació de compostos multi-oxigenats, aplicant-se amb èxit en la caracterització del material particulat secundari procedent de contaminants biogènics (isoprè i monoterpens), identificant nous productes. Aquest mètode també ha estat utilitzat per determinar empíricament els errors que comenten els sistemes de monitorització del material particulat atmosfèric. Els resultats indiquen l'existència d'una sub-estimació a la concentració màssica i han proporcionat informació sobre les espècies implicades. Finalment, s'han establert variacions estacionals dels compostos multi-oxigenats majoritaris i connexions amb els diferents orígens i focus de la contaminació.

En tercer lloc, s'ha interpretat en profunditat l'efecte de les condicions oxidants en les reaccions de foto-oxidació dels compostos aromàtics, basant-se en les dades obtingudes sobre la composició química i les propietats físiques del material particulat produït. En el cas del toluè, s'ha aportat informació sobre la formació de material particulat a baixos nivells de  $\text{NO}_x$ , millorant la caracterització dels compostos multi-

oxigenats als quals dóna lloc. En el cas del benzè, s'ha contribuït en el desenvolupament del mecanisme de degradació atmosfèrica del benzè. La determinació dels rendiments, densitats, etc, i la identificació de diversos nous productes han permès proposar els compostos clau que actuen com a precursors de material particulat. L'estudi multi-generacional realitzat amb els seus principals productes de degradació (fenol i catecol) ha confirmat aquests resultats i ha establert que la formació de partícules és funció de la importància relativa de dos canals de reacció controlats per la concentració de  $\text{NO}_x$ .

En quart i últim lloc, s'ha desenvolupat una metodologia per a l'anàlisi de plaguicides en mostres atmosfèriques i permet l'anàlisi dels plaguicides de diferents famílies, més comunament emprades en la Conca Mediterrània. La metodologia s'ha validat amb assajos a la càmera de simulació i mitjançant l'anàlisi de mostres ambientals. En tractar-se de compostos semi-volàtils s'han observat tant en la fase gasosa com al material particulat d'origen primari. Finalment, s'ha estudiat la contribució dels productes de degradació dels plaguicides. Els experiments fotoquímics han posat de manifest que la degradació dels plaguicides condueix a un elevat rendiment en la formació de material secundari. La determinació de la composició química de la fracció orgànica ha demostrat que els plaguicides són una font rellevant de compostos multi-oxigenats i ha possibilitat realitzar propostes sobre les seues rutes de degradació a la troposfera.

En conclusió, els estudis realitzats en aquesta tesi han permès millorar en la descripció de les propietats físiques i la composició química del material particulat orgànic atmosfèric, identificant voltant de 325 espècies de diferents famílies químiques. La qualitat de les dades obtingudes permet avançar el coneixement dels processos químics implicats en la reactivitat atmosfèrica de diversos destacats contaminants i incideix en la necessitat d'una revisió dels programes de monitorització de la contaminació per garantir la qualitat de l'aire.

## SUMMARY

The atmospheric particulate matter has a large impact on climate, atmospheric chemistry in the biosphere and human health. It is a complex system because of the large number of species and its continuous evolution. This thesis extends the knowledge of the composition and properties of the organic fraction and contaminants that generate it to degrade in the troposphere. For that, we have developed various methodologies of analysis, performing studies of different atmospheric degradation processes using high volume atmospheric simulation chambers (EUPHORE) and there have been various environmental sampling campaigns.

First, we have studied the polycyclic aromatic hydrocarbons that are important components of the primary particulate matter. It has developed a method for its determination, quantifying atmospheric levels with different sampling locations. Furthermore, their presence has been characterized in lightdiesel engine emissions and significant differences depending on the nature of the fuel and operating regimes as engines have been observed.

Secondly, we have developed a new methodology for the determination of multi-oxygenated compounds, used successfully in characterizing the secondary particulate contaminants from biogenic compounds (isoprene and monoterpenes), identifying new products. This method has also been used to determine empirically mistakes on monitoring systems of particulate matter. The results indicate the existence of a sub-estimation of the mass concentration and have provided information on the species involved. Finally, seasonal variations have established multi-oxygenated compounds with different origins and sources of pollution.

Thirdly, it has been interpreted in depth the effect of the oxidizing conditions in the photo-oxidation reactions of aromatic compounds, based on data on the chemical composition and physical properties of the particulate matter produced. In the case of toluene, has provided information on the formation of particulate matter at low levels of  $\text{NO}_x$ , improving the characterization of multi-oxygenated compounds

formed. In the case of benzene, have contributed to the development of atmospheric degradation mechanism. The determination of yields, densities, etc., and the identification of new several products have led to propose the key compounds that act as precursors to particulate matter. The study carried out with its main degradation products (phenol and catechol) confirmed these findings and have established that the formation of particles is a function of the relative importance of two reaction channels controlled by the concentration of  $\text{NO}_x$ .

Fourthly, we have developed a methodology for the analysis of pesticides in atmospheric samples, allowing the analysis of the different families most commonly used in the Mediterranean Area. The methodology has been validated through testing in simulation chamber and through analysis of environmental samples. Being semi-volatile compounds they have been observed both in the gas phase and in the particulate material. Finally, we studied the contribution of the degradation products of pesticides. Photochemical experiments have shown that the degradation of pesticides leading to a high yield in the formation of secondary material. The determination of the chemical composition of the organic fraction has shown that pesticides are a significant source of multi-oxygenated compounds and enabled to make proposals on pathways of degradation in the troposphere.

In conclusion, the studies in this thesis have improved in the description of the physical properties and chemical composition of atmospheric organic particulate matter, identifying about 325 species of different chemical families. The quality of the data obtained allows advance knowledge of the chemical processes involved in the reactivity of several prominent atmospheric pollutants, and highlights the need for a review of the programs of pollution monitoring to ensure air quality.

## ÍNDICE

<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>27</b>
I.1 DESCRIPCIÓN GENERAL .....	29
I.2 ORIGEN Y PROPIEDADES DEL MATERIAL PARTICULADO .....	32
I.2.1 Propiedades Físicas .....	33
I.2.2 Composición Química.....	35
I.3. REACCIONES ATMOSFÉRICAS DEL MATERIAL PARTICULADO .....	38
I.3.1 Procesos de formación .....	38
I.3.2 Precursores de partículas orgánicas.....	39
I.3.3 Reactividad de las partículas. Envejecimiento .....	43
I.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	45
I.4.1 Generalidades.....	45
I.4.2 Estrategias .....	46
I.4.3 Cámaras de simulación atmosférica .....	47
I.4.4 Métodos de muestreo .....	52
I.4.5 Caracterización física .....	54
I.4.6 Tratamiento de muestra para la caracterización química.....	56
I.4.7 Métodos de análisis para la caracterización química.....	58
I.5. PROBLEMÁTICAS DE INTERÉS RESPECTO EL MATERIAL PARTICULADO ORGÁNICO .....	60
I.5.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos .....	60
I.5.2 Monoterpenos e Isoprenos .....	63
I.5.3 Hidrocarburos aaaromáticos: Tolueno, Benceno.....	66
I.5.4 Plaguicidas .....	68
<b>II. OBJETIVOS</b> .....	<b>73</b>
<b>III. MATERIAL Y MÉTODOS</b> .....	<b>77</b>
III.1. CÁMARAS DE SIMULACIÓN.....	79
III.1.1 Descripción EUPHORE .....	79
III.1.2 Experimentos de puesta a punto .....	81

III.1.3 Experimentos de degradación atmosférica .....	83
III.1.4 Procesado de datos .....	86
III.2. EXPERIMENTOS EN LAS CÁMARAS DE SIMULACIÓN .....	87
III.2.1 Degradación de precursores biogénicos.....	87
III.2.2 Degradación de precursores antropogénicos.....	88
III.2.3 Degradación de plaguicidas .....	89
III.3. EXPERIMENTOS DE MONITORIZACIÓN AMBIENTAL .....	91
III.3.1 Instrumentación para el muestreo .....	91
III.3.2 Desarrollo de un automuestreador .....	91
III.3.3 Emisiones producidas por motores diesel.....	93
III.3.3.1 Descripción de los motores diesel .....	93
III.3.3.2 Generación de partículas diesel .....	94
III.3.3.3 Análisis químico de las emisiones.....	98
III.3.4 Muestreo ambiental: hidrocarburos aromáticos policíclicos .....	98
III.3.5 Muestreo ambiental: compuestos multioxigenados .....	99
III.3.6 Muestreo ambiental: plaguicidas .....	99
III.4. DESARROLLO DE MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	100
III.4.1 Reactivos generales .....	100
III.4.2 Instrumentación .....	100
III.4.3 Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	101
III.4.3.1 Reactivos .....	101
III.4.3.2 Tratamiento de la muestra .....	101
III.4.3.3 Método cromatográfico .....	102
III.4.4 Determinación de compuestos multi-oxigenados .....	102
III.4.4.1 Reactivos .....	102
III.4.4.2 Estudio de derivatización .....	103
III.4.4.3 Tratamiento de la muestra .....	103
III.4.4.4 Método cromatográfico .....	104
III.4.5 Determinación de plaguicidas.....	104
III.4.5.1 Reactivos .....	104
III.4.5.2 Optimización del protocolo de análisis.....	104

III.4.5.3 Tratamiento de la muestra .....	105
III.4.5.4 Método cromatográfico .....	105
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>107</b>
<b>SECCIÓN IV.1 DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MATERIAL PARTICULADO .....</b>	<b>109</b>
IV.1.1 Desarrollo de un método para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	110
IV.1.1.1 Optimización del análisis cromatográfico .....	110
IV.1.1.2 Optimización del tratamiento de muestra .....	113
IV.1.1.3 Parámetros analíticos del método .....	120
IV.1.2 Análisis de muestras ambientales.....	121
IV.1.3. Análisis de emisiones de motores diésel .....	127
IV.1.3.1 Composición en función del tipo de combustible.....	127
IV.1.3.2 Composición en función del tipo de motor.....	132
IV.1.3.3 Composición en función de los ciclos de motor .....	133
IV.1.3.4 Comparación con otros contaminantes emitidos .....	141
IV.1.4 Implicaciones atmosféricas.....	143
<b>SECCIÓN IV.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTES DE MONOTERPENOS E ISOPRENOS.....</b>	<b>145</b>
IV.2.1 Desarrollo de un método para la determinación de compuestos multi- oxigenados .....	146
IV.2.1.1 Selección de los compuestos modelo .....	146
IV.2.1.2 Estudio del proceso de derivatización .....	146
IV.2.1.3 Optimización del análisis cromatográfico .....	149
IV.2.2 Material particulado procedente de la oxidación fotoquímica del isopreno.....	152
IV.2.2.1 Formación del material particulado .....	152
IV.2.2.2 Caracterización química: resultados cualitativos.....	153
IV.2.2.3 Caracterización química: resultados cuantitativos.....	159
IV.2.3 Material particulado procedente de la ozonólisis del $\alpha$ -pineno, $\beta$ - pineno y limoneno.....	161
IV.2.3.1 Formación de material particulado .....	161
IV.2.3.2 Efecto de la temperatura de muestreo en el perfil de concentraciones másicas.....	165

IV.2.3.3 Efecto de la temperatura sobre la composición química del material particulado .....	167
IV.2.3.4 Análisis de la corrección de las medidas del sistema teom .....	174
IV.2.3.5 Extrapolación al material particulado atmosférico .....	176
IV.2.4 Material particulado procedente de muestras ambientales .....	178
IV.2.5 Implicaciones atmosféricas .....	180
<b>SECCIÓN IV.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTE DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS.....</b>	<b>183</b>
IV.3.1 Material particulado procedente de la oxidación fotoquímica del tolueno .....	184
IV.3.1.1 Formación del material particulado .....	184
IV.3.1.2 Caracterización química: resultados cualitativos.....	185
IV.3.1.3 Caracterización química: resultados cuantitativos.....	189
IV.3.2 Material particulado procedente de la oxidación fotoquímica del benceno.....	191
IV.3.2.1 Perfiles de los productos gaseosos y del material particulado.....	191
IV.3.2.2 Rendimiento del material particulado.....	194
IV.3.2.3 Distribución de tamaños y densidad del material particulado.....	197
IV.3.2.4 Caracterización química .....	201
IV.3.3 Material particulado procedente de estudios multigeneracionales .	207
IV.3.3.1 Rendimiento molar del fenol y del catecol .....	207
IV.3.3.2 Oxidación fotoquímica del fenol y del catecol .....	208
IV.3.3.3 Interpretación del mecanismo de reacción.....	213
IV.3.4 Implicaciones atmosféricas .....	215
<b>SECCIÓN IV.4 CARACTERIZACIÓN DE PLAGUICIDAS Y DE SUS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN EN EL MATERIAL PARTICULADO.....</b>	<b>217</b>
IV.4.1 Desarrollo de un método para la determinación de plaguicidas en aire .....	218
IV.4.1.1 Selección de los plaguicidas diana .....	218
IV.4.1.2 Puesta a punto del método cromatográfico.....	221
IV.4.1.3 Selección de los soportes de muestreo y del disolvente de elución .....	225



IV.4.1.4 Ciclos de extracción asistida por ultrasonidos .....	227
IV.4.1.5 Volumen de ruptura y flujo de muestreo .....	228
IV.4.1.6 Estabilidad en almacenamiento de las muestras .....	229
IV.4.1.7 Límites de detección y precisión .....	229
IV.4.2. Experimentos de validación .....	230
IV.4.2.1. Experimento en cámara atmosférica.....	230
IV.4.2.2. Método de adición estándar.....	231
IV.4.3. Análisis de muestras ambientales.....	232
IV.4.4 Material particulado procedente de la oxidación fotoquímica de plaguicidas .....	235
IV.4.4.1 Cinéticas de degradación.....	236
IV.4.4.2 Formación del material particulado .....	238
IV.4.4.3 Caracterización química .....	243
IV.4.4.4 Interpretación de los mecanismos de reacción.....	250
IV.4.5 Implicaciones atmosféricas.....	257
<b>V. CONCLUSIONES .....</b>	<b>259</b>
V.1 Consecución de objetivos.....	261
V.2 Consideraciones finales.....	264
<b>VI. PUBLICACIONES.....</b>	<b>267</b>
<b>VII. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>273</b>



## LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Valores límites de concentración másica para el material particulado en las fracciones PM10 y PM2.5.....	34
Tabla 2. Factores que influyen en la composición química del material particulado.....	36
Tabla 3. Clasificación de las cámaras de simulación atmosférica según sus características técnicas.....	48
Tabla 4. Cámaras de simulación atmosférica europeas e internacionales.....	50
Tabla 5. Tipos de material de los filtros y las ventajas de su aplicación.....	53
Tabla 6. Resumen de las técnicas de extracción, fundamento, ventajas e inconvenientes en el análisis del material particulado.....	57
Tabla 7. Técnicas instrumentales de análisis del material particulado orgánico.....	59
Tabla 8. Condiciones experimentales en las reacciones de ozonólisis del $\alpha$ -pineno, $\beta$ -pineno y limoneno.....	88
Tabla 9. Condiciones experimentales en las reacciones de foto-oxidación del benceno, fenol y catecol.....	89
Tabla 10. Condiciones experimentales de los experimentos de degradación plaguicidas.....	90
Tabla 11. Características de los combustibles evaluados.....	94
Tabla 12. Condiciones operativas del motor diésel ensayadas.....	97
Tabla 13. Variables optimizadas en el análisis cromatográfico de PAHs.....	110
Tabla 14. Figuras de mérito para los compuestos PAHs presentes en la mezcla estándar certificada. Análisis cromatográfico.....	112
Tabla 15. Variables optimizadas para el tratamiento de muestra en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	119
Tabla 16. Figuras de mérito para los compuestos PAH presentes en la mezcla estándar certificada. Procedimiento completo.....	120
Tabla 17. Valores de la pendiente (b) y la ordenada en el origen (a) en el método Youden. Valores de la pendiente de calibración ( $b_1$ ) y del método de adición estándar ( $b_2$ ) para la determinación de los compuestos PAH.....	122
Tabla 18. Concentraciones de PAHs ( $\text{ng m}^{-3}$ ) medidas comparando tipos de filtros de muestreo.....	125
Tabla 19. Concentraciones de PAH ( $\text{ng m}^{-3}$ ) medidas en diferentes condiciones de muestreo.....	126
Tabla 20. Concentración de PAH ( $\text{ng mg}^{-1}$ ) en las partículas emitidas por diferentes combustibles diésel.....	128
Tabla 21. Concentración de PAH ( $\text{ng mg}^{-1}$ ) en las partículas emitidas por el motor Ford durante el arranque en frío (II.1-II.2) y en los ciclos de ralentí (II.3-II.8)..	135
Tabla 22. Emisiones obtenidas en diferentes condiciones mecánicas del motor Ford.....	141
Tabla 23. Análisis comparativo de los protocolos de derivatización: porcentajes de recuperación (%) en la mezcla estándar.....	148
Tabla 24. Variables optimizadas para el análisis cromatográfico de compuestos multi-oxigenados.....	149

Tabla 25. Análisis comparativo de los protocolos de derivatización: artefactos generados por los filtros blancos. ....	150
Tabla 26. Concentraciones de compuestos multi-oxigenados en la foto-oxidación del isopreno. ....	160
Tabla 27. Pérdidas de los compuestos semi-volátiles en el material particulado procedente de la ozonólisis del $\alpha$ -pineno. ....	171
Tabla 28. Pérdidas de los compuestos semi-volátiles en el material particulado procedente de la ozonólisis del $\beta$ -pineno. ....	172
Tabla 29. Pérdidas de los compuestos semi-volátiles en el material particulado procedente de la ozonólisis del limoneno. ....	173
Tabla 30. Compuestos multi-oxigenados detectados en la 34 muestras recogidas en la Comunidad Valenciana. ....	179
Tabla 31. Concentraciones ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de los compuestos multi-oxigenados en el material particulado procedente de la foto-oxidación del tolueno. ....	190
Tabla 32. Concentración de hidrocarburo reaccionado, rendimiento másico y densidad del material particulado para las diferentes condiciones experimentales. ....	195
Tabla 33. Parámetros de rendimiento del material particulado determinado para la degradación del benceno: a) experimentos en ausencia de $\text{NO}_x$ , b) experimentos con $\text{NO}$ inicial y (c) experimentos con $\text{HONO}$ inicial. ....	196
Tabla 34. Tamaños característicos y concentración en número de partículas para las reacciones de degradación del sistema benceno/fenol/catecol. ....	200
Tabla 35. Concentraciones ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de los compuestos particulados formados en la foto-oxidación del benceno. ....	202
Tabla 36. Concentraciones ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de los compuestos multi-oxigenados en las partículas de las foto-oxidaciones del fenol y catecol. ....	211
Tabla 37. Propiedades físico-químicas de los plaguicidas seleccionados. ....	219
Tabla 38. (a) Comparación de los límites de detección en función de los modos instrumentales de la inyección al sistema GC-MS. (b) Figuras de mérito de los plaguicidas estudiados. ....	223
Tabla 39. Propiedades de los disolventes seleccionados para la extracción de los plaguicidas muestreados. ....	225
Tabla 40. Estudios de recuperación en los experimentos en cámara atmosférica. Propacloro (masa inyectada 401 mg); benfluralina (masa inyectada 502 mg); malatión (masa inyectada 602 mg). ....	230
Tabla 41. Concentración de las muestras positivas ( $\text{ng m}^{-3}$ ) de las 33 muestras ambientales recogidas durante 2008-2009. Para la fase de gas, se listan el promedio de los resultados obtenidos de ambos tipos de cartuchos seleccionados (XAD-2 y XAD-4). ....	234
Tabla 42. Constantes de velocidad de reacción calculadas para las degradaciones atmosféricas de los plaguicidas. ....	236
Tabla 43. Rendimiento másico de la formación del material particulado en la degradación atmosférica de plaguicidas. ....	238
Tabla 44. Lista de productos multi-oxigenados procedentes de la foto-oxidación del himexazol. A: Ausencia de $\text{NO}_x$ , B: Presencia de $\text{NO}_x$ . ....	245

## LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Inter-relación entre composición, fuentes, propiedades, transformaciones y efectos del material particulado atmosférico. ....	31
Figura 2. Distribución de las partículas atmosféricas en número de partículas (—) y en concentración másica (---). ....	34
Figura 3. Procesos de formación y desaparición del material particulado. ....	38
Figura 4. Estimaciones globales de fuentes/origen de compuestos orgánicos volátiles y el material particulado orgánico. ....	40
Figura 5. Esquema simplificado de la degradación de un compuesto orgánico volátil genérico iniciada por los radicales OH (adaptada de Kroll et al. 2008). ....	41
Figura 6. Evolución del material particulado o proceso de envejecimiento. .	43
Figura 7. Imágenes de las cámaras de simulación atmosférica EUPHORE. .	51
Figura 8. Diagrama e imagen de un sistema de captación por impactación de material particulado atmosférico. ....	54
Figura 9. Composición de las emisiones de los motores diésel. Datos referencia [107]. ....	62
Figura 10. Esquema de formación de compuestos orgánicos polares y su distribución gas/partícula. ....	64
Figura 11. Reactividad atmosférica relativa de los hidrocarburos aromáticos dependiendo del ciclo solar diario. ....	67
Figura 12. Ciclo de la vida de los plaguicidas en la atmósfera. ....	68
Figura 13. Esquema de la instrumentación de las cámaras de simulación EUPHORE. ....	79
Figura 14. Imagen de una las cámaras de simulación EUPHORE durante un experimento de foto-oxidación. ....	83
Figura 15. Cronograma de la realización experimentos de foto-degradación en las cámaras de simulación. ....	84
Figura 16. Sistema automuestreador desarrollado: a) imagen exterior, b) imagen interior. ....	92
Figura 17 .Diagrama del sistema de generación de emisiones de motores diésel. ....	95
Figura 18. Sistema TRACE-DSQ II. ....	101
Figura 19. Cromatograma de la mezcla de patrones certificada en modo sim. ....	111
Figura 20. Porcentajes de recuperación promedio de los compuestos PAH usando diferentes tipos de filtros (n=4). ....	114
Figura 21. Porcentajes de recuperación promedio de los compuestos PAH usando diferentes disolventes orgánicos en la etapa de lavado (n=4). ....	117
Figura 22. Perfiles de elución de los compuestos PAH (0,3 mL/fracción). Línea continua: media, línea discontinua: máximo-mínimo para los 16 compuestos prioritarios. ....	118
Figura 23. Concentración relativa de compuestos PAH (ng mg <sup>-1</sup> ) en las partículas emitidas por el motor Renault en condiciones de estado estacionario, según los distintos combustibles. ....	130
Figura 24. Factores que influyen en la combustión de un motor diésel. ....	133

Figura 25. Concentraciones de los PAH prioritarios ( $\text{ng mg}^{-1}$ ) emitidos por el motor ligero diésel Ford durante los regímenes de motor aceleración y en estado estacionario: (a) compuestos de bajo peso molecular, NaP = artefacto gaseoso. (b) compuestos de alto peso molecular. ....	138
Figura 26. Concentraciones de los PAH tentativos ( $\text{ng PAH mg}^{-1}$ ) emitidos por el motor ligero diésel Ford durante los regímenes de motor aceleración y en estado estacionario: (a) compuestos de bajo peso molecular. (b) compuestos de alto peso molecular. ....	139
Figura 27. PCA con los datos de emisiones gaseosas y el contenido total de PAH en los experimentos con el motor Ford. Porcentaje de varianza explicada PC1 50,6 % y PC2 31,5 %. (a) Gráfico de puntuaciones y (b) Gráfico de cargas. ....	142
Figura 28. Cromatograma de la mezcla estándar con 12 compuestos multi-oxigenados a una concentración de $5 \text{ mg L}^{-1}$ (derivatización PFBHA/MSTFA). ....	150
Figura 29. Perfil de concentración másica obtenido por el sistema de monitorización TEOM del material particulado formado en la foto-oxidación del isopreno en ausencia de $\text{NO}_x$ . ....	152
Figura 30. Cromatograma extrayendo el fragmento $m/z$ 73+181 para una muestra de material particulado obtenida en la foto-oxidación del isopreno. ....	153
Figura 31. Espectros de masas de los productos de la foto-oxidación del isopreno. (a) 2-Metilpropeno-1,3-diol, modo IE, (b) 2-Metilpropeno-1,3-diol, modo IQ, (c) Ácido 2-hidroxi-2-metilpropiónico, modo IE, (d) 2-Metilbuta-1,3-dieno-1,3-diol, modo IE, (e) Ácido 2-metilen-butandioico o ácido 2-metilbutenedioico, modo IE. ....	158
Figura 32. Perfiles de concentración másica promedio del material particulado medido con diferentes sistemas: (a) $\alpha$ -pineno, (b) $\beta$ -pineno y (c) limoneno. Distribución por tamaño de las partículas generadas en la ozonólisis de los tres monoterpenos estudiados. ....	163
Figura 33. Efecto de la temperatura de trabajo durante el muestreo del sistema TEOM en la medida de la concentración másica del material particulado: (a) perfil temporal del $\alpha$ -pineno, (b) perfil temporal del $\beta$ -pineno, (c) a) perfil temporal del limoneno y (d) concentración máxima de aerosol frente a la temperatura de trabajo. ....	165
Figura 34. Cromatogramas extraídos ( $m/z$ 73, 181) con los principales productos condensados identificados a $25^\circ\text{C}$ y $50^\circ\text{C}$ . (a) Experimento del $\alpha$ -pineno (128 ppb y $\text{O}_3$ 425 ppb), (b) Experimento del $\beta$ -pineno (130 ppb y $\text{O}_3$ 474 ppb) y (c) Experimento del limoneno (95 ppb y $\text{O}_3$ 440 ppb). ....	170
Figura 35. Perfil de concentración másica del material particulado procedente de la degradación del tolueno (foto-oxidación a bajo $\text{NO}_x$ ) medido con el sistema TEOM. ....	184
Figura 36. Cromatograma extrayendo los fragmentos $m/z$ 73+181 para una muestra de material particulado obtenida en la foto-oxidación del tolueno. ....	185
Figura 37. Espectros de masas obtenidos de los productos derivatizados de la foto-oxidación del tolueno. (a) Ácido n-oxopentanoico, modo IE, (b) Ácido oxopentenoico, modo IE (c) Ácido butenedioico, modo IE, (d) Ácido butenedioico, modo IQ, (e) Metilmuconaldehído modo IE. ....	187

Figura 38. Perfiles de reacción: (a) ausencia de NO <sub>x</sub> (4007 ppbV benceno, 17 ppmV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), (b) bajos niveles de NO <sub>x</sub> (948 ppbV benceno, 100 ppbV NO), (c) bajos niveles de NO <sub>x</sub> (1925 ppbV benceno, 75 ppbV HONO). .....	192
Figura 39. Representación de la concentración másica del material particulado frente a la concentración de benceno reaccionado tomando como inicio la formación del material particulado. ....	194
Figura 40. Curvas de rendimiento del material particulado para distintas reacciones de degradación del benceno. ....	196
Figura 41. Distribución de tamaño de las partículas en función del tiempo para la foto-oxidación del benceno: a) experimento en ausencia de NO <sub>x</sub> (2113 ppbV benceno, 12000 ppbV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) b) experimento con bajo NO <sub>x</sub> (5290 ppbV benceno, 75 ppb HONO). ....	198
Figura 42. Cromatograma extrayendo m/z 73+181 correspondiente a una muestra de material particulado procedente de la foto-oxidación benceno/HONO. ...	201
Figura 43. Evolución temporal de los principales productos condensados de la foto-oxidación del benceno a bajos niveles de NO <sub>x</sub> (1019 ppbV benceno, 150 ppb HONO). ....	206
Figura 44. Representación de la concentración másica del material particulado formado frente a la concentración de hidrocarburo aromático reaccionado: experimento de benceno (5290 ppbV, 75 ppb HONO), experimento de fenol (390 ppbV, 75 ppb HONO) y experimento de catecol (437 ppbV, 250 ppbHONO). ....	210
Figura 45. Propuestas de rutas de degradación del benceno. ....	214
Figura 46. Cromatograma TIC de la mezcla de plaguicidas estándar de 5 mg L <sup>-1</sup> . La inyección se realizó en modo splitless. ....	221
Figura 47. Eficiencia de retención (%) de los plaguicidas en función de la naturaleza del adsorbente y del disolvente de recuperación. ....	226
Figura 48. Eficiencia de elución (%) de los plaguicidas en función de las etapas de extracción. ....	228
Figura 49. Perfiles del material particulado: (a) diazinón, (b) himexazol, (c) metilclorpirifos, (d) propacloro y (e) trifluralina. ....	239
Figura 50. Perfiles de distribución de tamaño de partícula en:(a) foto-oxidación del diazinón en presencia de NO <sub>x</sub> , (b) foto-oxidación del himexazol en ausencia de NO <sub>x</sub> , (c) foto-oxidación del himexazol en presencia de NO <sub>x</sub> , (d) foto-oxidación del metilclorpirifos en ausencia de NO <sub>x</sub> , (e) foto-oxidación del metilclorpirifos en presencia de NO <sub>x</sub> ,(f) fotólisis de trifluralina. ....	242
Figura 51. Cromatograma extrayendo los iones m/z 73 y m/z 181 de una muestra de material particulado obtenido durante la foto-oxidación del himexazol en presencia de NO <sub>x</sub> . ....	246
Figura 52. Espectro de masas de los compuestos identificados de forma tentativa en la foto-oxidación del himexazol (a) 4,4-dihidroxi-4-nitrosobutan-2-ona, (b) ácido 3,4-dioxobutanoico, (c) 3-oxobutanoico. ....	247
Figura 53. Espectro de masas del compuesto identificado como tentativo en la foto-oxidación del metilclorpirifos: 3,3,6-tricloro-2-piridinol. ....	248
Figura 54. Mecanismo de degradación atmosférica del diazinón. ....	251
Figura 55. Mecanismo de degradación atmosférica del himexazol. ....	253

Figura 56. Mecanismo de degradación atmosférica del metilclorpirifos.....254  
Figura 57. Mecanismo de degradación atmosférica del propacloro. ....255  
Figura 58. Mecanismo de degradación atmosférica de la trifluralina.....256



## GLOSARIO

AMD: Análisis de Movilidad Diferencial  
AMS: *Aerosol Mass Spectrometer*  
ASE: *Accelerated Solvent Extraction*  
BSTFA: N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida  
BTXE: Benceno, Tolueno, Xilenos y Etilbenceno  
CCN: Contadores de Condensación de Núcleos  
COV: Compuestos Orgánicos Volátiles  
COSV: Compuestos Orgánicos Semi-Volátiles  
CE: Carbono Elemental  
CO: Carbono Orgánico  
ECD: *Electron Capture Detector*  
EPA: Agencia de Protección Medioambiental Estadounidense  
EUPHORE: EUropean PHOto-Reactor  
FM: Fórmula Molecular  
FTIR: Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier  
GC-MS: Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas  
GFF: *Glass Fiber Filter*  
HPLC-MS: Cromatografía Líquida – Espectrometría de Masas  
HR: Humedad Relativa  
IE: Impacto electrónico  
IQ: Ionización Química  
LC: Límite de Cuantificación  
LD: Límite de Detección  
MSTFA: N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida  
MOD: Métodos de Oscilación por Deposición  
N.C: No cuantificado  
N.D: No detectado  
NDIR: Detector de infrarrojos no dispersivos  
NOx: Óxidos de Nitrógeno  
PAH: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos  
PAN: PeroxiAcetilNitrato  
PCA: Análisis de componetes principales  
PF: Punto de Fusión  
PFBHA: o-(2,3,4,5,6 pentafluorobenzil) hidroxilaminahidrocloruro  
PILS: *Particle In to Liquid Sampler*

PM: *Particulate Matter*  
Pv: Presión de vapor  
QFF: *Quarz Fiber Filter*  
S: Solubilidad  
SMPS: *Scanning Mobility Particle Sizer*  
SOA: *Secondary Organic Aerosol*  
TMCS: TriMetilCloroSilil  
TIC: Cromatograma de Iones Totales  
TEOM: *Tapered Element Oscillating Microbalance*  
TR: Tiempo de Retención  
UV: Ultravioleta

## I.INTRODUCCIÓN

---



## I. INTRODUCCIÓN

### I.1 DESCRIPCIÓN GENERAL

El **material particulado (PM)** es uno de los principales componentes de la troposfera (región de la baja atmósfera comprendida desde la superficie de la tierra hasta 15 km de altura). Se define como una suspensión de gotas líquidas y/o partículas sólidas en el aire. Generalmente, el término aerosol atmosférico se utiliza en ocasiones como sinónimo de partículas atmosféricas, aunque esta definición no es estrictamente correcta, ya que los aerosoles engloban tanto las partículas en suspensión como los compuestos gaseosos en los que están contenidos [1,2]. Las partículas atmosféricas varían tanto en su origen, su formación, su composición y su tamaño. Estas pueden ser emitidas por una gran variedad de fuentes de origen natural (material mineral, erupciones volcánicas, emisiones biogénicas, incendios forestales,...) y de fuentes antropogénicas generadas o provocadas por la acción voluntaria o involuntaria del ser humano (emisiones debidas al tráfico, debidas a procesos industriales y ganaderos, usos de combustibles domésticos,...) [3-5]. Las partículas pueden ser emitidas como tales directamente en forma de líquidos o sólidos a la atmósfera (denominadas partículas primarias) o pueden ser generadas por reacciones químicas atmosféricas (denominadas partículas secundarias). En general la formación de estas partículas secundarias consiste en la interacción entre compuestos gaseosos en la atmósfera para formar una nueva especie con una presión de vapor que le hace aparecer en la fase particulada, o por la interacción entre un compuesto gaseoso y una partícula atmosférica ya existente para dar lugar a una nueva partícula [5].

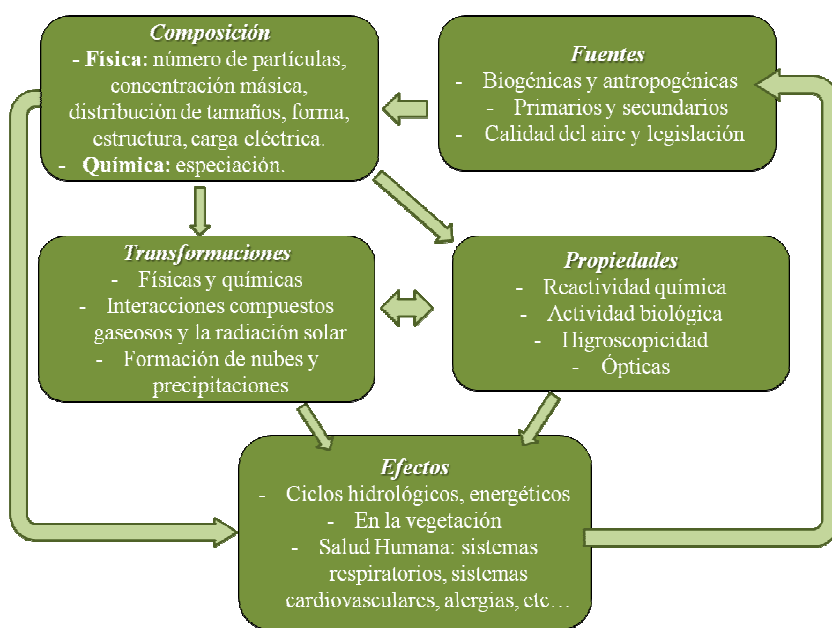
Existen fenómenos que influyen de manera significativa en el ciclo de vida del PM o en la permanencia de una determinada partícula en la atmósfera. El primero es **la emisión** del material particulado que puede producirse tanto directamente como ser el fruto de la degradación de precursores gaseosos. Posteriormente, **la dispersión** (distribución espacial) está condicionada por la dinámica atmosférica local, regional y sinóptica; y determinada por la interacción entre la circulación general típica de altitudes medias y sistemas de altas presiones, dependiendo fundamentalmente de las particularidades del terreno. Este

fenómeno afecta, por ejemplo, a las diferencias en los niveles de concentración másica de partículas tanto entre estaciones del año como entre en los periodos día-noche. Por otra parte, se encuentra el fenómeno de **transporte** que conduce la transferencia del material particulado de unas localizaciones o regiones separadas pequeñas o grandes distancias. El PM también participa en los procesos físicos y químicos de la atmósfera. Finalmente, las partículas llegan a la superficie formando parte de las precipitaciones colisionando unas con otras en el camino. Este proceso, se denomina **deposición húmeda**, siendo el principal sumidero de material particulado atmosférico. La deposición de partículas sin precipitación es lo que se denomina **deposición seca** producida principalmente por el transporte convectivo y por procesos de difusión y adhesión a la superficie terrestre. Este tipo de deposición es menos importante en una escala global, pero es muy relevante con respecto a la calidad del aire local, a los efectos sobre la salud humana (inhalación y deposición en vías respiratorias), y al ensuciamiento de los edificios y monumentos.

El material particulado posee un **impacto** destacado en el clima, en la química atmosférica, en la biosfera y en salud humana. Las partículas dispersan y absorben la radiación solar y la radiación terrestre, afectando al balance energético de la tierra; e influyen en la formación de nubes, afectando al ciclo hidrológico y a la circulación atmosférica. También participan en las reacciones químicas heterogéneas de la atmósfera, influyendo en la abundancia y distribución de los gases de efecto invernadero y de otras especies gaseosas muy reactivas [6]. Las partículas depositadas en la superficie terrestre modifican las propiedades de los materiales y alteran los ecosistemas acuáticos, suelos y vegetación. Además, tienen un efecto importante en la salud humana, ya que la exposición a material particulado atmosférico está asociada a daños en el sistema respiratorio, en el sistema cardiovascular y provocan severas enfermedades infecciosas y alergias [7]. Las partículas de mayor tamaño tienden a ser filtradas durante la inhalación mientras que las partículas más pequeñas penetran hasta las regiones más profundas del pulmón, entrando en el sistema circulatorio o siendo transportadas por los nervios olfativos al cerebro. No obstante, estos efectos más severos dependen de la estructura, la concentración numérica de partículas, su solubilidad, su composición química, etc. [5]. Por todo ello, el material particulado es considerado un **contaminante atmosférico** [8], estando

legislada la concentración másica del material particulado en las diferentes fracciones de tamaño. Además, algunos de los compuestos presentes en el material particulado también están legislados debido a los severos efectos que provocan en la salud humana.

La Figura 1 resume la dependencia de la composición, de las fuentes, de las propiedades, de las transformaciones y de los efectos que presenta el material particulado atmosférico. La investigación científica centrada en el material particulado debe tener en cuenta esta interrelación para comprender la variabilidad que se observa en la atmósfera.



**Figura 1. Inter-relación entre composición, fuentes, propiedades, transformaciones y efectos del material particulado atmosférico.**

## I.2 ORIGEN Y PROPIEDADES DEL MATERIAL PARTICULADO

Las propiedades del material particulado dependen enormemente de su origen. Así, las **emisiones naturales o biogénicas** son aquellas producidas por fenómenos naturales como la re-suspensión del suelo y de la sal marina, las emisiones de erupciones volcánicas, los incendios, la quema de biomasa y aquellas partículas fruto de la degradación de compuestos procedentes de la vegetación terrestre. Las **emisiones antropogénicas** mayoritarias corresponden a procesos mecánicos y de combustión. Principalmente engloban las emisiones industriales y agrícolas, las debidas al tráfico rodado y a los procesos de construcción y demolición, las derivadas del uso de combustibles domésticos y aquellas procedentes de la degradación química de emisiones antropogénicas gaseosas.

La **producción global** de material particulado atmosférico se estima en el orden de  $2400 - 4900 \times 10^6 \text{ t año}^{-1}$ . Destaca por su efecto en los procesos atmosféricos el *material particulado orgánico* con  $150 \text{ TgC año}^{-1}$ , siendo la cantidad generada por fuentes biogénicas muy superior a las producidas por fuentes antropogénicas. Del balance total  $16 \text{ TgC año}^{-1}$  corresponden a material particulado orgánico primario,  $19 \text{ TgC año}^{-1}$  corresponden con el oxidado y  $115 \text{ TgC año}^{-1}$  corresponden a material particulado orgánico secundario, que a su vez queda dividido en  $10 \text{ TgC año}^{-1}$  de origen antropogénico,  $88 \text{ TgC año}^{-1}$  de origen biogénico y  $17 \text{ TgC año}^{-1}$  producido por la quema de biomasa [9]. La cantidad de material particulado secundario formado depende de la concentración de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), de las concentraciones de precursores volátiles, semi-volátiles y del material particulado ya existentes en la atmósfera [10].

Esto origina que la naturaleza del material particulado dependa de su **localización** como resultado de las fuentes, las transformaciones y el transporte que sufren. Destacar las grandes diferencias que se observan entre las grandes urbes y las localidades más pequeñas, según la proximidad al mar o según la contribución de procesos industriales [11-14]. La conclusión es que las propiedades de las partículas atmosféricas son temporal y espacialmente muy variables debido a los cambios que sufren en la atmósfera. Además, material particulado atmosférico



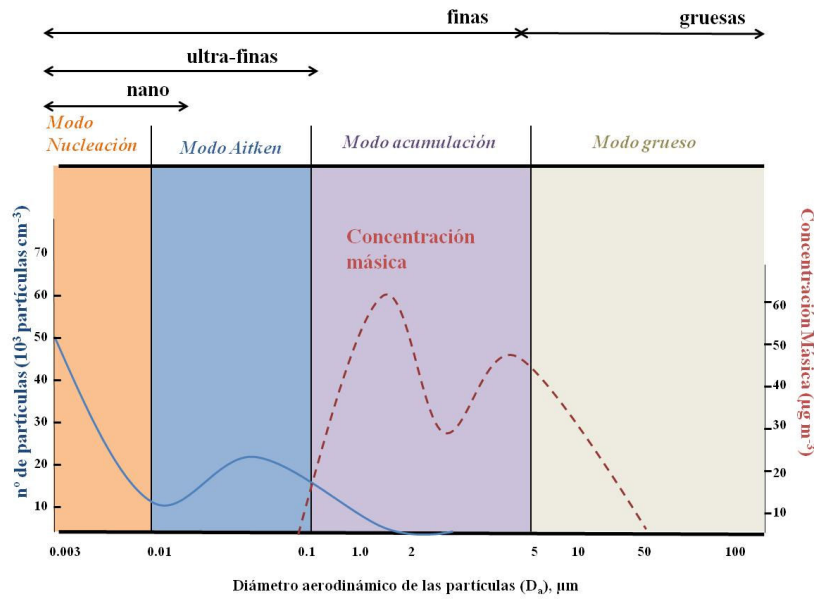
depende de la climatología (temperatura, humedad, radiación, lluvia potencial de depuración, re-circulación de masas de aire) y de la geografía (topografía, cobertura del suelo, la proximidad a zonas áridas o a la costa) de una región determinada.

### I.2.1 PROPIEDADES FÍSICAS

Una propiedad relevante es la **concentración másica** o cantidad de material particulado por unidad de volumen de aire. En la baja atmósfera las concentraciones de partículas totales en número y peso varían en el intervalo de  $10^2$  -  $10^5$  partículas por  $\text{cm}^3$  y 1 - 100  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente.

La **granulometría** o **distribución por tamaños**, es una propiedad relevante de las partículas porque condiciona directamente su ciclo de vida. La masa de las partículas ambientales tiene típicamente una distribución modal, lo que significa que la masa total de las partículas tiende a agruparse en torno a varios diámetros (Figura 2). Este carácter modal es una combinación de procesos continuos que conducen a la formación y crecimiento de partículas, y de procesos de eliminación y deposición de las partículas de la atmósfera. Las partículas de menor tamaño suele ser material particulado secundario, partículas de combustión y recondensado de vapores orgánicos y de metales, aportando la mayor parte del carácter ácido y de su actividad mutagénica. Sin embargo, las partículas más grandes suelen ser de origen primario y contienen materiales de la corteza terrestre y polvo de las carreteras e industrias.

El material particulado atmosférico se agrupa en partículas finas y gruesas. Se denominan **partículas finas** aquellas cuyo diámetro es inferior a 1  $\mu\text{m}$ , sub-dividiéndose en nano-partículas ( $<0,05 \mu\text{m}$ ) y en partículas ultra-finas ( $<0,1 \mu\text{m}$ ). Se denominan **partículas gruesas** aquellas con diámetro superior a 1  $\mu\text{m}$ , sub-dividiéndose en aquellas con tamaños inferiores a 2,5  $\mu\text{m}$  diámetro aerodinámico (llamadas partículas PM<sub>2,5</sub>) y aquellas que presentan un tamaño inferior a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro aerodinámico (PM<sub>10</sub>). Dentro de las partículas gruesas también se encuentran aquellas cuyo tamaño alcanza hasta los 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.** Distribución de las partículas atmosféricas en número de partículas (—) y en concentración másica (---).

La concentración másica está legislada en función del tamaño, estando reguladas las fracciones PM10 y PM2.5 tanto a nivel nacional - como a nivel europeo - directiva europea de la Calidad del Aire 2008/50/CE -. En ambas normativas, englobadas dentro de los planes denominados Vigilancia de la Calidad del Aire, se establecen los valores límite, detallados en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Valores límites de concentración másica para el material particulado en las fracciones PM10 y PM2.5.

	Periodo de Promedio	Valor límite ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Fecha de cumplimiento
Valor límite diario PM10	24 h	50 <sup>a</sup>	En vigor 1/01/2005
Valor límite anual PM10	1 año civil	40	En vigor 1/01/2005
Valor objetivo anual PM2.5	1 año civil	25	En vigor 1/01/2010
Propuesta límite anual PM2.5	1 año civil	25	Inicio 1/01/2015
Propuesta límite anual PM2.5	1 año civil	18	Inicio 1/01/2020

<sup>(a)</sup> no más de 35 superaciones anuales

La **higroscopicidad** es la capacidad de absorber agua líquida o en fase vapor del material particulado. Esta propiedad se relaciona por ejemplo, con su crecimiento bajo condiciones húmedas, originando que a mayor humedad relativa, la partícula presentará mayor capacidad de formación de gotas en las nubes.

Los **efectos radiativos** que provoca el material particulado afectan al calentamiento global siendo el balance de energía final positivo (contribuyen al calentamiento) o negativo (contribuyen al enfriamiento) según su composición. Por ejemplo, las partículas ricas en sulfatos, nitratos, minerales o el carbono orgánico tienen un efecto negativo, mientras que el carbono elemental tiene un efecto positivo. Estos efectos pueden ser directos, puesto que absorben o dispersan la radiación, o indirectos, ya que forman las nubes que a su vez provocan efectos de reflexión de la radiación [15].

## 1.2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA

El material particulado contiene numerosos compuestos inorgánicos y orgánicos y se puede clasificar en diferentes categorías químicas [1,2].

- El **material mineral** varía de unas zonas a otras y depende del tipo y del uso de los suelos. Sus principales constituyentes son cuarzos, sulfatos, fosfatos y óxidos metálicos. En general, son partículas de origen natural y emitidas de forma primaria.
- El **material marino** procede de la re-suspensión del material procedente de los océanos y mares, principalmente compuesto por la sal marina (NaCl), cloruros, sulfatos y productos de la descomposición biogénica de las algas y del plancton.
- El **material compuesto de carbono** son las partículas compuestas predominantemente de C, H y O, y cantidades más reducidas de otros elementos. A él corresponde el denominado carbono elemental, el carbono orgánico y a todos los compuestos procedentes de procesos de combustión incompleta y de procesos de degradación foto-química. El origen de estas partículas es tanto biogénico como antropogénico y engloban procesos de emisión primarios y secundarios. Su contribución es, aproximadamente, del 5% de la masa total, pero se caracteriza por aparecer preferentemente en ambientes urbanos e industriales y provocar graves efectos en la salud humana y en el medio ambiente.

- El **material derivado del azufre** puede ser tanto de origen biogénico como antropogénico, tanto primario como secundario. Se pueden englobar los sulfatos inorgánicos y orgánicos – ambos de origen secundario - y otros productos también secundarios del óxido de azufre, del sulfuro de carbono o del sulfuro de carbonilo y de productos de degradación del tiofeno.

- El **material derivado del nitrógeno** es tanto de origen natural (suelos, combustión de biomasa, etc...) como de origen antropogénico (combustibles fósiles, agricultura, ganadería, etc...). El componente mayoritario es el nitrato, principalmente nitrato amónico, procedente de la reacción del ácido nítrico – que a su vez procede de la oxidación de  $\text{NO}_x$  - y el amoníaco. También, aparecerían los productos de degradación del pirrol y otros derivados nitrogenados orgánicos procedentes de degradaciones secundarias.

- Los **bioaerosoles** pueden ser esporas, polen, bacterias, virus, agregados biológicos, así como los productos y subproductos unidos a partículas no biológicas. Estos bioaerosoles tienen impacto significativo sobre la toxicidad y además en el clima, actuando como núcleos de condensación de nubes y como núcleos de hielo, que pueden iniciar precipitaciones [16].

La composición química del material particulado está profundamente relacionada con diferentes **factores** como su fuente, sus mecanismos de formación y su tamaño (Tabla 2).

**Tabla 2. Factores que influyen en la composición química del material particulado.**

<b>Factores</b>	<b>Categoría</b>	<b>Compuestos</b>
<i>Fuente</i>	Origen natural	polvo mineral, emisiones marinas, erupciones volcánicas, productos de biomasa, materiales biológicos como fragmentos de plantas, polen, etc.
	Origen antropogénico	partículas minerales, derivadas de procesos de combustión y de procesos industriales
<i>Mecanismo de formación</i>	Primario	material particulado inorgánico, hidrocarburos policíclicos aromáticos, plaguicidas
	Secundario	compuestos semi-volátiles oxigenados (ácidos carboxílicos, peroxiacetilnitratos), oligómeros
<i>Tamaño</i>	Fracción gruesa	compuestos cristalinos (sílice, magnesio, calcio, aluminio...), cloruro sódico, elementos biológicos primarios (polen, esporas, larvas de insectos...), cenizas de carbón
	Fracción fina	sulfatos, nitratos, componentes orgánicos, metales (plomo, hierro, cobre, níquel...), carbono elemental

La composición mayoritaria del PM es la fracción inorgánica con especies como el sulfato y nitrato amónico. Sin embargo, la fracción orgánica incluye miles de compuestos desde moléculas de pequeño tamaño a sustancias poliméricas de gran masa molecular y en estado sólido o líquido pero su contribución final es bastante inferior [1,9].

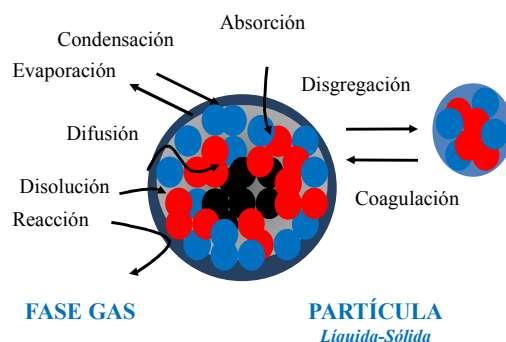
Los compuestos mayoritarios son los nitratos orgánicos como peroxiacetilnitratos, alquilnitratos y diversos polímeros, productos derivados de la degradación fotoquímica de compuestos naturales y sintéticos. Se ha descrito que muchos de estos compuestos poliméricos son originados a partir de aldehídos de cadena corta como el glioxal y el metilglioxal, compuestos que como monómeros aparecen en la fase gaseosa pero que en presencia de partículas forman polímeros. Aunque la contribución de estas especies es todavía experimentalmente desconocida, su porcentaje en la fracción orgánica se estima alrededor del 75%.

Por otro lado, de entre los compuestos minoritarios o a niveles de trazas, pero incluso más relevantes por los efectos que provocan, cabe destacar los compuestos emitidos directamente como n-alcenos en el rango del C<sub>15</sub> – C<sub>35</sub>, hidrocarburos policíclicos aromáticos, y sus derivados nitrogenados, cicloalqueno, plaguicidas. También destacan aquellos compuestos procedentes de la degradación fotoquímica de los contaminantes de origen biogénico como antropogénico: aminas, amidas, nitrilos, n-alcenoles, entre ellos los polialcoholes, alquenonas de cadena larga, polialdehídos y cetonas, ácidos n-alcenoicos, ácidos grasos monoinsaturados, todos ellos en su forma monomérica [1].

### I.3. REACCIONES ATMOSFÉRICAS DEL MATERIAL PARTICULADO

#### I.3.1 PROCESOS DE FORMACIÓN

La Figura 3 muestra un diagrama de los procesos que intervienen en la vida atmosférica del material particulado. Estos procesos son muy sensibles a factores como la superficie del material particulado ya existente, la edad del mismo, las condiciones ambientales y los niveles de concentración de los compuestos atmosféricos gaseosos y los agentes oxidantes del entorno.



**Figura 3.** Procesos de formación y desaparición del material particulado.

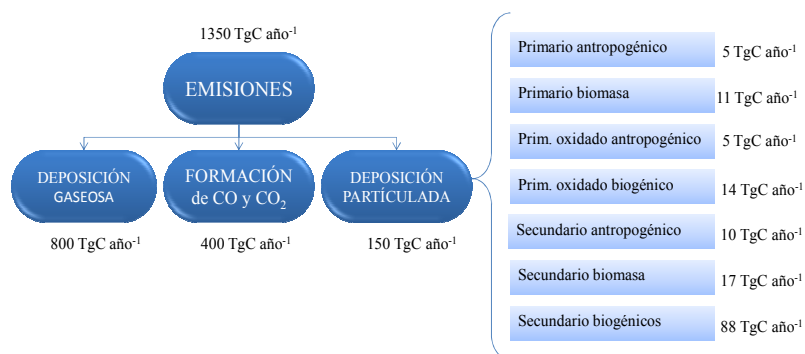
La **formación** de una nueva partícula se denomina *nucleación*. Generalmente, son las partículas generadas a partir de compuestos en fase gaseosa como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$  y compuestos orgánicos volátiles. El tamaño de estas partículas suele ser inferior a 1 nm y su tiempo de vida es muy corto puesto que tienden a crecer muy rápidamente. La generación se produce a través de una serie de mecanismos diferentes en función de la temperatura, de la humedad relativa y la concentración de los gases precursores. La *nucleación binaria* ocurre cuando la presión de vapor de la mezcla ácido sulfúrico/agua es superior a la presión de vapor de saturación, siendo un mecanismo minoritario. La *nucleación ternaria* se produce cuando aparece la especie  $\text{NH}_3$  que afecta a la presión de vapor de la mezcla ácido sulfúrico/agua [15,17]. En la *nucleación inducida por iones*, las cargas de las partículas provoca la interacción de compuestos debido a las fuerzas electrostáticas que se establecen. Finalmente los procesos de *nucleación que implican a los compuestos orgánicos* se producen por reacciones fotoquímicas cuando alcanzan el punto de

sobresaturación. La existencia de compuestos en suspensión que actúan como semillas de nucleación (*aerosol seeds*), actúan como sustrato en el que los compuestos en fase gaseosa pueden condensar [18].

El **crecimiento** de las partículas se produce a través de la coagulación con otras partículas y/o la condensación de la fase gaseosa en la superficie de las partículas nucleadas. La *coagulación* consiste en la colisión de partículas entre sí disminuyendo el número de partículas, pero conservando la masa total. Este proceso es más eficaz entre partículas de diferentes tamaños porque las partículas grandes proporcionan una gran superficie para la interacción y las partículas más pequeñas tienen una tasa mayor de difusión. Otros factores que influyen en los índices de coagulación son las fuerzas de Coulomb y las fuerzas hidrodinámicas. La *condensación* es normalmente el proceso de partición de especies orgánicas e inorgánicas entre la fase gaseosa y particulada, resultado de las diferencias de concentración entre el ambiente y las concentraciones de equilibrio. Es función de la presión vapor del compuesto y del área superficial de la partícula [19]. La condensación requiere un menor grado de sobresaturación que la nucleación, y por lo tanto la condensación de las especies reduce el porcentaje de la formación de nuevas partículas.

### I.3.2 PRECURSORES DE PARTÍCULAS ORGÁNICAS

La fracción orgánica del PM puede representar más de la mitad de la masa total de las partículas en ciertos lugares del mundo [20]. Una de las principales reacciones atmosféricas que contribuye a la formación de partículas es la **oxidación de compuestos precursores** (asociado al 77% del material particulado orgánico). Tradicionalmente, se ha dividido en material particulado orgánico primario emitido directamente y en material particulado orgánico secundario (denominado SOA *secondary organic aerosol*), producto de la reacción oxidativa de compuestos orgánicos volátiles (COV) y semi-volátiles (COSV). La Figura 4 muestra el flujo estimado de formación de material particulado orgánico en relación con los COV emitidos a la atmósfera [9].



**Figura 4. Estimaciones globales de fuentes/origen de compuestos orgánicos volátiles y el material particulado orgánico.**

Los compuestos orgánicos emitidos a la atmósfera producen especies capaces de, nuclear para generar nuevas partículas o interaccionar sobre las ya existentes. Muchos de ellos, aunque emitidos en grandes concentraciones, no son formadores de material particulado (metano, alcanos de pequeño tamaño, etc). Mientras que compuestos cíclicos como cicloalquenos, hidrocarburos aromáticos y terpenos son destacados precursores que se oxidan generando productos constituyentes del material particulado orgánico secundario. Por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos sustituidos, comúnmente llamados BTXE por ser mayoritariamente benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno, son precursores antropogénicos típicos. Se estima que contribuyen a la formación de PM entre 1,4 – 8,6 TgC año<sup>-1</sup> de material particulado orgánico secundario, estando la cantidad formada muy influenciada por la cantidad de óxidos de nitrógeno y en menor medida por la humedad y por la presencia de óxido de azufre [18,21,22]. Esto conduce a un sistema complejo en la atmósfera con una enorme variedad de compuestos y en diversas cantidades en las que co-existen pueden o no generar material particulado secundario, además de establecer reacciones de competitividad por los diferentes agentes oxidantes.

La **degradación atmosférica de los COV**, que origina material particulado, es debida a diversas reacciones [1]:

- *fotólisis*: reacción del precursor con la radiación solar.



- *foto-oxidación*: reacción del contaminante con el radical hidroxilo (OH). Estas reacciones pueden producirse tanto en presencia como en ausencia de óxidos de nitrógeno.

- *ozonólisis*: reacciones con el ozono (O<sub>3</sub>).

- *reacciones con los radicales nitrato* (NO<sub>3</sub>)

- *reacciones con los átomos de cloro* (Cl), ya que en condiciones de atmósfera marina, también pueden iniciar ciertas reacciones de oxidación de los COVs.

Todos estos tipos de reacciones son competitivas y dependientes de las estructura de los COV y de las condiciones ambientales (ver Figura 5) implicando la formación de radicales intermedios peroxi (RO<sub>2</sub>) y los oxi-radicales (RO).

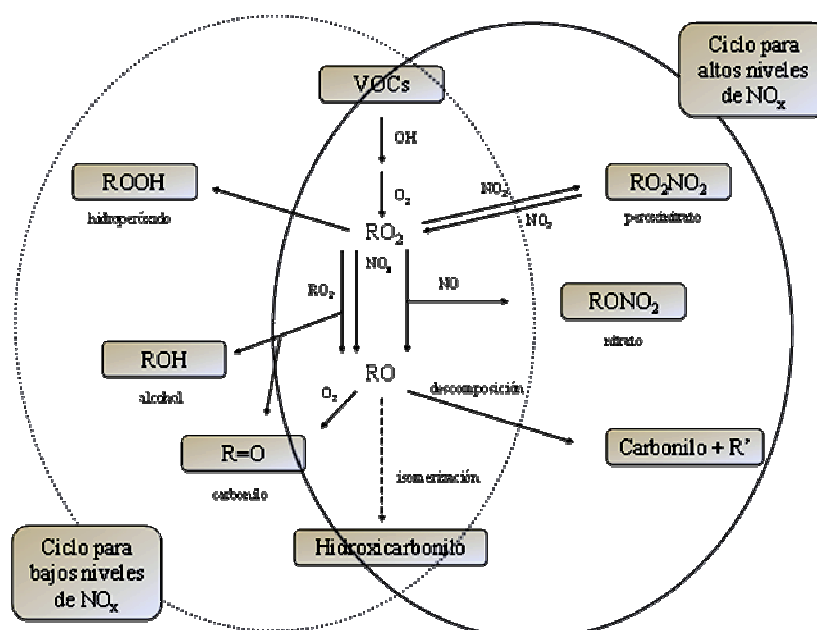


Figura 5. Esquema simplificado de la degradación de un compuesto orgánico volátil genérico iniciada por los radicales OH (adaptada de Kroll et al. 2008).

En general, el ataque del oxidante, mayoritariamente el radical OH, se inicia por la abstracción de un átomo de H (reacción minoritaria) o por la adición al doble enlace C=C (reacción mayoritaria). La formación del material particulado gira en torno a las reacciones competitivas de los radicales RO<sub>2</sub> seguida de una rápida adición de O<sub>2</sub> dando productos de menor volatilidad [23]. El resultado es la generación de una serie de compuestos orgánicos que contienen uno o más **grupos funcionales oxigenados**. En presencia de NO<sub>x</sub>, se generan aldehídos (-C(=O)H), cetonas (-C(=O)-), hidroxi-carbonilos (R-OH-C(=O)-R), nitratos orgánicos (R-ONO<sub>2</sub>) y peroxiacetilnitratos ((-C(=O)OONO<sub>2</sub>)) como productos de degradación. Mientras que en ausencia de NO<sub>x</sub>, los productos de degradación que se forman son hidroperóxidos (-OOH), carbonilos (-C(=O)-R), hidroxi-carbonilos (R-OH-C(=O)-R) y alcoholes (-OH). Posteriores oxidaciones generan productos como ácidos carboxílicos (-C(=O)OH) y ácidos peroxi-carboxílicos (-C(=O)OOH).

Todos estos productos de degradación tienden a ser menos volátiles y más solubles en agua que sus compuestos precursores de partida. Su **presión de vapor** está determinada por su polaridad, por su tamaño y por su peso molecular. Según el número de grupos funcionales adicionados, la polaridad puede variar con lo que su distribución entre la fase gas o particulada es variable. Hay que remarcar que la adición de un grupo funcional oxigenado influye mucho más en la presión de vapor del producto que el número de carbonos de la cadena del compuesto. Finalmente, estos procesos de degradación de los COV también afectan en la formación de otro producto secundario como es el ozono, que origina en combinación con el material particulado el denominado “*smog fotoquímico*”. Este fenómeno de contaminación atmosférica, se observa principalmente en las áreas urbanas con elevado tráfico, calidas, soleadas y con poco movimiento de masas de aire. Provoca graves efectos como la reducción de la visibilidad, provoca erosiones y degradaciones en las construcciones y efectos en la salud humana [24].

### I.3.3 REACTIVIDAD DE LAS PARTÍCULAS. ENVEJECIMIENTO

El PM, especialmente el material particulado orgánico, es un sistema químicamente dinámico [22,25]. Se puede considerar como un producto intermedio entre las emisiones primarias de especies reducidas y los productos gaseosos muy oxidados, que en última estancia serían CO y CO<sub>2</sub> (Figura 6) siendo en gran parte independiente de su origen [25].

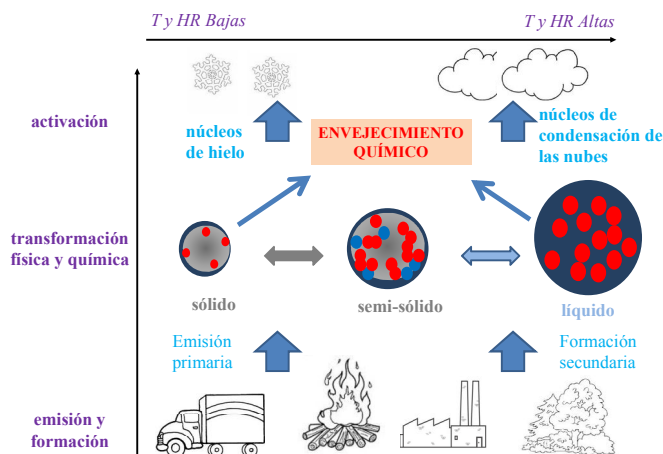


Figura 6. Evolución del material particulado o proceso de envejecimiento.

Los mecanismos químicos que originan la **evolución o envejecimiento** (*aging*) del aerosol y en consecuencia del material particulado son:

- *reacciones oxidativas en fase gas del precursor*, generando productos menos volátiles por la adición de grupos funcionales más polares, generalmente más oxidados.

- *reacciones en fase particulada*. Suceden en la superficie del material particulado, cambiando la volatilidad de los productos por procesos de oxidación, y formando especies con mayor o menor peso molecular. Son reacciones de fragmentación de los enlaces carbono-carbono generando productos con presiones de vapor más altas que se evaporan de la superficie de la partícula, generando oligómeros.

Ambos tipos de reacciones también modifican la distribución de las especies semi-volátiles entre la fase gaseosa y la fase particulada. Numerosos estudios han demostrado que las grandes transformaciones químicas de las partículas se producen incluso después de varias horas de reacción [26-29]. Entre estas transformaciones químicas destacan la transformación de aldehídos y alcoholes a ácidos carboxílicos – reacciones de oxidación –, la polimerización del glioxal y metilglioxal, – atribuible a condensaciones aldólicas y reacciones diol– cuyo tamaño molecular final se alcanza en la fase inicial, y la formación de moléculas de alto peso molecular procedente de la quema de biomasa.

El envejecimiento de las partículas atmosféricas generalmente se produce en las nubes, que se forman por condensación de vapor de agua en las partículas pre-existentes, conocido como núcleos de condensación de las nubes y núcleos de hielo. Con respecto al efecto de los componentes orgánicos, hay varias consideraciones. Las moléculas orgánicas pueden influir en la higroscopicidad del material particulado por su efecto en la actividad del agua y en la tensión superficial. La mayoría de las nubes se re-evaporan y las partículas modificadas son de nuevo liberadas en forma de gotas de la nube de evaporación o en forma de cristales de hielo (nube de procesamiento). Sin embargo, las partículas de la nube forman precipitaciones que llegan a la superficie terrestre, y no sólo los núcleos de condensación, sino también otras partículas son rescatadas en el camino a la superficie y se retiran de la atmósfera [27].

## I.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### I.4.1 GENERALIDADES

Al igual que en muchos campos científicos, el **progreso de las ciencias de la atmósfera** a menudo ha estado impulsado por la introducción de nuevas y mejoradas técnicas instrumentales y analíticas. Para una mejor comprensión su impacto en el clima y en la salud, el conocimiento de la variación de la composición química del PM atmosférico con el tamaño es clave. La descripción de los procesos de formación de nuevas partículas y su crecimiento requiere poseer información cuantitativa sobre los niveles de concentración de compuestos particulados y semi-volátiles. En este sentido, la identificación de especies trazadoras es clave para asignar el origen de la contaminación y poder exigir responsabilidades medioambientales en caso de ser necesario. Predecir la relevancia de determinados componentes individuales permite conocer las propiedades de la partícula como establecer su toxicidad potencial o determinar su capacidad para actuar como núcleos de condensación de nubes.

El desafío de obtener información química sobre el material particulado es, probablemente, mayor del que muchos científicos podrían esperar. Es un **sistema complejo** debido a la gran cantidad de especies moleculares implicadas y la continua evolución de su concentración, de su composición y de sus propiedades. Muchos de los compuestos más interesantes y relevantes, por sus efectos están presentes a niveles de traza o aparecen en las partículas de pequeño tamaño. El estudio de la composición del material particulado atmosférico debe abarcar la resolución de las siguientes cuatro **grandes problemáticas analíticas**.

- *Obtención de información genérica* que incluye datos sobre la concentración másica, la morfología o la distribución de tamaños [28].

- *Especiación inorgánica* para obtener datos sobre los elementos y sus compuestos/iones incluyendo parámetros como carbono elemental (CE) y carbono orgánico (CO) [9].

- *Análisis de los bioaerosoles*. Los métodos para su determinación implican técnicas tediosas como son los exámenes microscópicos, identificaciones inmunológicas, o, en el caso de microorganismos, crecimiento en diversos medios de cultivo [16].

- *Determinación de trazadores orgánicos* que incluye información sobre las diversas familias o sobre compuestos orgánicos específicos.

La **caracterización química de la fracción orgánica** o de los componentes orgánicos presentes en el material particulado atmosférico, es, sin duda, un gran reto analítico. Las técnicas analíticas actuales para compuestos orgánicos no están tan establecidas y dado sus bajas concentraciones y amplio rango de propiedades como volatilidad, polaridad, toxicidad o reactividad, las técnicas de análisis deben ser multi-específicas y con elevada sensibilidad. De hecho, existen pocos estudios sobre las fuentes y, en especial, las transformaciones que sufren las especies precursoras para generar el material particulado orgánico, especialmente el secundario. En este campo es donde se centra la presente tesis.

#### I.4.2 ESTRATEGIAS

Las estrategias para ampliar el conocimiento de la ciencia atmosférica y en el control de la contaminación han sido múltiples tanto para las especies gaseosas como la fase particulada.

- La **modelización química** que permite la estimación de la reactividad de la especie, pero desde una aproximación teórica o semi-teórica, obteniendo información sobre rendimientos y productos de reacción [10].

- Las **técnicas de laboratorio** a pequeña escala que permiten la determinación de parámetros cinéticos en la fase gaseosa. Algunas de las más relevantes son: sistemas de flujo rápido (*fast-flow systems*), sistemas de fotólisis por destello (*flash photolysis systems*), radiólisis por pulso y las técnicas de pérdida secuencial de la intensidad de la luz (*cavity ring down methods*). Las ventajas de estas técnicas son la rapidez de la experimentación, la escala temporal en la que se estudian los procesos y el bajo coste. La principal desventaja es la elevada interacción con las paredes de los reactores, que implica una pobre extrapolación de los resultados a los niveles atmosféricos [1].

- Las **cámaras de simulación atmosférica**, también conocidas como cámaras fotoquímicas, foto-reactores, *simulation chambers* o *smog chambers*, son sistemas experimentales cerrados donde mediante el aislamiento de compuestos específicos de interés y el control de las

condiciones oxidativas, se reproducen de modo aislado las reacciones atmosféricas. Presenta limitaciones como son el elevado coste de los experimentos (500-3500 €) - en el caso de los simuladores de alto volumen -, la posible presencia de contaminación dentro del reactor y la adsorción-desorción de reactivos en las paredes del simulador que pueden modificar las condiciones experimentales inicialmente propuestas. No obstante, son consideradas la herramienta esencial en el avance de la química atmosférica [30-32]

- Los estudios experimentales de campo o **campañas de muestreo** proporcionan información valiosa sobre el comportamiento de las especies aunque están limitados porque en el ambiente es difícil separar los procesos químicos de la meteorología y de los fenómenos de transporte o dispersión, junto a la falta de instrumentación transportable.

### I.4.3 CÁMARAS DE SIMULACIÓN ATMOSFÉRICA

Las **aplicaciones generales** de un reactor fotoquímico incluyen la determinación de la vida media de compuestos precursores, obtención de constantes cinéticas y rendimientos de reacción, estudio de los productos de degradación y elucidación de los mecanismos de reacción [1,32-34]. También se pueden realizar campañas de intercomparación donde se evalúan las nuevas técnicas analíticas frente a los sistemas de referencia [35-37] e incluso estudiar la capacidad de nuevos prototipos de control de la contaminación, ej. catalizadores en tubos de escape, sistemas de muestreo automático, desarrollo de sistemas de monitorización de contaminantes, etc [38].

Las cámaras de simulación atmosférica varían en el **diseño y en sus características técnicas** (ver Tabla 3). Las principales variables son la fuente de radiación – pudiendo ser externa o interna -; la forma y estructura, los sistemas de obtención del aire y las capacidades instrumentales, técnicas analíticas y aplicaciones ambientales.

Según la **fuentes de radiación**, las cámaras pueden dividirse en dos categorías: cámaras externas impulsadas por luz natural y cámaras internas impulsadas por luz artificial. La principal ventaja de las cámaras al aire libre es la disponibilidad de luz natural, con todo el rango de

longitudes de onda de la radiación solar proporcionando resultados más realistas. El empleo de lámparas permite fijar las condiciones de radiación en experimentos replicados, poder trabajar en malas condiciones ambientales y realizar un control más preciso de la temperatura y de la humedad.

*Tabla 3. Clasificación de las cámaras de simulación atmosférica según sus características técnicas.*

<b>Factor</b>	<b>Categoría</b>	<b>Características</b>	<b>EUPHORE*</b>
Fuente de radiación	<i>Externas</i>	Luz natural/ radiación solar Amplio rango de longitudes de onda Resultados más realistas	x
	<i>Internas</i>	Luz artificial/lámparas Condiciones de radiación fijadas Opera independientemente de las condiciones ambientales Control más preciso de la temperatura y de la humedad	
Tamaño	<i>Pequeño volumen</i>	Capacidad < 10 m <sup>3</sup> Pocos equipos, bajo coste Resultados poco realistas	
	<i>Alto volumen</i>	Capacidad > 100 m <sup>3</sup> Instalación altamente equipada Gran flexibilidad y capacidad de trabajo	x
Sistemas de obtención del aire	<i>Mezcla sintética</i>	Combinación de nitrógeno y oxígeno Bajos valores de fondo	
	<i>Filtración y purificación</i>	Aire purificado Menor coste	x
Capacidad instrumental	<i>Partículas</i>	Composición y propiedades físicas del material particulado	
	<i>Cinéticas</i>	Parámetros cinéticos de compuestos gaseosos	
	<i>Flexibles</i>	Procesos físicos y químicos Compuestos gaseosos y partículas Instrumentación fija y variable en línea y fuera de línea	x

\* Reactor fotoquímico utilizado en la tesis

Según el **tamaño**, existen foto-reactores de pocos litros a cientos de m<sup>3</sup>. Los de pequeño volumen consisten en sistemas reducidos con luz artificial para generar radicales, dispositivos de análisis y una línea de gas para la introducción de los gases precursores y de los reactivos. Los reactores de gran volumen son instalaciones altamente equipadas con un



alto ratio superficie-volumen, reduciendo así los efectos de interacción de los compuestos con las paredes.

Respecto a los **sistemas de obtención del aire**, existen dos opciones: el uso de mezclas nitrógeno/oxígeno o sistemas de filtración y purificación del aire externo. La principal ventaja en el uso de una mezcla sintética de gases es el grado de limpieza del fotorreactor, mientras que el gran inconveniente es su elevado coste.

Las **capacidades instrumentales y técnicas analíticas** integradas en los simuladores atmosféricos dependen principalmente del enfoque de las investigaciones y las principales líneas de trabajo. Existen cámaras de simulación principalmente centradas en el estudio del material particulado con instrumentación enfocada en la determinación tanto de la composición como de las propiedades físicas del material particulado. Otras cámaras se centran en la determinación de parámetros cinéticos principalmente de especies gaseosas con lo que su instrumentación básica son sistemas ópticos. Por último, las cámaras de simulación flexibles están dotadas tanto de instrumentación como en configuración para tener disponibles múltiples técnicas simultáneas (Tabla 3).

Las cámaras de simulación europeas – consorcio EUROCHAMP – y del resto del mundo más relevantes aparecen listadas en la Tabla 4. Esta tabla resume su ubicación, el tipo de radiación, sistema de llenado del aire, ordenadas por volumen y tamaño del reactor y un resumen de sus aplicaciones más relevantes.

Entre las cámaras más grandes, mejor equipadas y versátiles a nivel mundial se encuentran las cámaras de simulación denominadas European PHOto-Reactor, **EUPHORE**, simulador donde se ha realizado gran parte del experimental de esta tesis doctoral (Figura 7). Este tipo de reactor se puede clasificar por su fuente de radiación externa, gran tamaño (200 m<sup>3</sup>), por poseer un sistema de filtración y purificación del aire ambiente como base de la masa de aire a estudiar y por poseer una amplia y flexible instrumentación que hace posible abarcar el estudio de un amplio número de procesos químicos que ocurren en la atmósfera, de manera aislada y controlada.

Tabla 4. Cámaras de simulación atmosférica europeas e internacionales.

Cámara	Localización	Rad.	V(m <sup>3</sup> )	Sist. aire	Aplicaciones
LACIS*	Leipzig, Alemania	Artificial	N.D	Sintético	Material particulado
Ford	Dearborn, MI, EE.UU	N.D	0,14	N.D	Emisiones de motores
GM R&D center GPP*	Warren, MI, EE.UU	N.D	0,7	N.D	Emisiones de motores
QUAREC*	Paris Francia	Artificial	1	Sintético	Procesos en fase gaseosa
QUAREC*	Wuppertal, Alemania	Artificial	1,1	Sintético	Cinéticas y productos multifase
Toyota R&D Labs	Aichi Japón	N.D	2	N.D	Emisiones de motores
HIRAC*	Leeds, Reino Unido	Artificial	2,25	Sintético	Mecanismos, modelos químicos
LOTASC*	Bayreuth Alemania	Artificial	3,2	Sintético	Material particulado a bajas temperaturas
CRAC-1*	Cork Irlanda	Artificial	3,91	Sintético	Productos multifase
CESAM*	CréteilCedex, Francia	Artificial	4,2	Sintético	Productos multifase
ICARE-SC*	CNRS/Orleans Francia	Natural / Artificial	0,2-7,3	Purificado	Productos multifase
CMU	Pittsburgh, PA, EE.UU	N.D	10	N.D	Emisiones de motores
Mascapitas*	Manchester, Reino Unido	Artificial	18	Sintético	Productos multifase
LEAK*	Leibniz, Alemania	N.D	19	Sintético	Productos multifase
CALTECH	Pasadena, CA, EE.UU	Artificial	28	Purificado	Productos multifase
PSI-SCAC*	Villigen, Suiza	Artificial	27	Purificado	Productos multifase
SP-Chambers*	Suecia	N.D	1-35	Sintético	Estudios de interior
AIDA*	Karlsruhe, Alemania	Artificial	84,5	Sintético	Material particulado
CE-CERT	Riverside, EE.UU	Artificial	90	N.D	Productos multifase
<b>EUPHORE*</b>	<b>Valencia, España</b>	<b>Natural</b>	<b>200</b>	<b>Purificado</b>	<b>Cinéticas y productos multifase</b>
SAPHIR*	Jülich, Alemania	Natural	270	Sintético	Cinéticas y productos multifase
UNC chambers	Pittsboro, NC, EE.UU	Natural	270- 300	N.D	Cinéticas y productos multifase

N.D: datos no disponibles, (\*) pertenecientes al consorcio EUROCHAMP



*Figura 7. Imágenes de las cámaras de simulación atmosférica EUPHORE.*

Las **aplicaciones** de las cámaras de simulación han estado principalmente enfocadas al estudio de las reacciones en fase gaseosa. Destacan la reproducción de las transformaciones atmosféricas de los compuestos orgánicos volátiles, incluyendo hidrocarburos aromáticos, terpenos y cicloalquenos [39-41]. También son interesantes los estudios sobre la determinación de constantes cinéticas y productos de reacción, sobre la degradación de plaguicidas [42-44], estudios de compuestos halogenados [45,46] y aminas [47]. Sin embargo, en la actualidad es en el campo del estudio del material particulado, su formación y la determinación de sus propiedades, donde las cámaras de simulación están demostrando su amplia utilidad [48,49]. Por ejemplo, han permitido establecer que la formación del material particulado en la degradación de compuestos orgánicos volátiles no está dirigida únicamente por la volatilidad de los productos en fase gaseosa formados, sino que también está influida por la capacidad de los productos de degradación a continuar

reaccionando en la fase particulada, dando lugar a reacciones secundarias o terciarias [29,50]. De hecho, pequeños compuestos orgánicos volátiles como el acetileno forman material particulado orgánico cuando se asocian con otros aldehídos y ácidos orgánicos en las partículas que ya existían previamente [51]. También se centran en establecer su ratio gas/partícula, necesario para establecer sus propiedades [49] y para conocer la capacidad del material particulado en formar nubes [52].

#### I.4.4 MÉTODOS DE MUESTREO

La temporalidad del material particulado, la variabilidad espacial, la direccionalidad del viento y otros fenómenos atmosféricos originan que la etapa de muestreo siga siendo la que presenta mayor incertidumbre en la mayoría de los análisis ambientales [53]. También es fundamental evitar la presencia de especies interferentes o también llamadas *artefactos químicos* del propio sistema de muestreo. Los artefactos son debidos a la evaporación de componentes del material particulado, a la adsorción o absorción de componentes gaseosos en la superficie del material del soporte o sobre las propias partículas y a que existan reacciones químicas entre los compuestos muestreados. Este efecto es muy significativo en el caso de material particulado generado de compuestos orgánicos volátiles o semi-volátiles. Finalmente, los periodos de muestreo deben seleccionarse según la reactividad fotoquímica, el envejecimiento del material particulado, la asignación de focos de emisión, etc. [54].

El proceso de muestreo de material particulado viene dirigido por el posterior modo de medida. Cuando el análisis se realiza mediante **técnicas instrumentales en línea**, se genera información directamente, presentando una elevada resolución temporal, pero aportan poca información específica. Los modos existentes son:

- muestreo directo y continuo dirigido a los instrumentos que miden propiedades físicas del PM.
- muestreo en continuo en disolución acuosa mediante el sistema denominado *particle into liquid sampler* (PILS), acoplado a sistemas cromatográficos [55]
- muestreo directo al sistema espectrómetro de masa de material particulado (*aerosol mass spectrometer, AMS*) [9].

Cuando el análisis se realiza por **técnicas instrumentales fuera de línea**, se aporta información detallada sobre la composición o sobre las propiedades del material particulado con un instrumental separado del lugar en estudio; requieren mayor cantidad de muestra y no son capaces de especiar por tamaño de partícula. El muestreo se realiza por inercia y se sub-divide en dos modos principales:

- *Impactación o deposición sólida*. Los dispositivos son membranas o filtros, placas de aceros inoxidable, sistemas de impactación por inercia y sistemas de precipitación electrostática y térmica. Recogen y retienen las partículas de una corriente de aire sobre una superficie y ésta se retira posteriormente para su extracción con disolvente o desorción térmicamente. La adherencia del material particulado es causada principalmente por atracción electrostática y por fenómenos superficiales moleculares conocidos como fuerzas de Van der Waals.

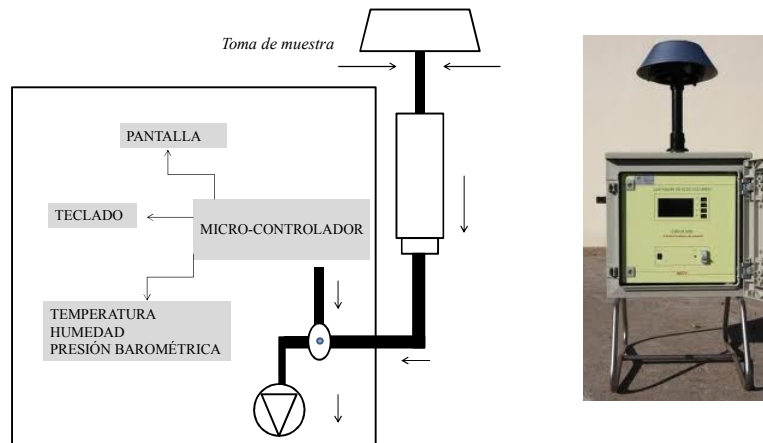
- *Recogida en disolución*. Los dispositivos– ciclona de paredes húmedas, *impingers* o botellas de lavado – recogen el material particulado humedeciéndolo y quedando retenido en el líquido seleccionado [5].

Estos sistemas se utilizan ampliamente para obtener información sobre la concentración másica, el tamaño de las partículas, la dispersión de la radiación y la composición química de sus especies. Los mayores avances se están realizando en técnicas que reducen los tiempos de análisis y la presencia de interferentes como el muestreo en filtros para su posterior desorción térmica o muestreo en disolución para su inmediato análisis. Sin embargo, para estudios en campo, se han desarrollado sistemas robustos y automáticos de captación por impacto, que recogen el material particulado generalmente en filtros de diferente composición según el objetivo del análisis [56,57]. La Tabla 5 recoge la naturaleza y propiedades de los principales filtros descritos.

**Tabla 5. Tipos de material de los filtros y las ventajas de su aplicación.**

<b>Material del Filtro</b>	<b>Ventajas</b>
Cuarzo	Sin interferencias de material particulado orgánico, inerte Soporte rugoso que facilita la captación del MP orgánico
Fibra de vidrio	Resistente altos flujos de muestreo, económicos, interferentes fácilmente identificables
Teflón	Químicamente estables, inertes a disolventes agresivos
Nylon	Resistente altos flujos de muestreo, alta flexibilidad

Los sistemas de muestreo de recogida del material particulado sobre filtros, consisten en una bomba de vacío de alto o bajo volumen que lleva el aire a pasar a través de un soporte que atrapa el material particulado, seleccionando mediante cortadores el tamaño de partícula. La concentración de material particulado atmosférico se obtiene por diferencia de pesada del soporte antes y después del muestreo; agrupándose en acumulados (único soporte) o secuenciales (varios soportes simultáneos) (ver Figura 8).



**Figura 8.** Diagrama e imagen de un sistema de captación por impactación de material particulado atmosférico.

#### I.4.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

La medición de la **concentración másica** puede realizarse de diferentes modos: de forma *manual o automática*. Los **métodos manuales** más comunes utilizan la gravimetría. Los filtros se pesan bajo condiciones controladas de temperatura y humedad relativa antes y después del muestreo, y la concentración másica se determina por el aumento de masa recogida en soporte en función del volumen de aire muestreado. Los sistemas de muestreo están equipados con entradas que eliminan las partículas por encima de un tamaño de corte específico (PM10, PM2.5 o inferiores). Los **métodos automáticos** permiten la monitorización de la concentración másica con una elevada resolución

temporal, por lo que se emplean habitualmente en la red de Vigilancia de la Calidad del Aire. Existen varios dispositivos automáticos con diferentes principios de operatividad. La *atenuación de radiación  $\beta$*  mide la interferencia que las partículas producen en la radiación producida por el gas radón. Esta interferencia o reducción de la radiación está calibrada y de este modo se determina la concentración másica. Los *métodos de oscilación por deposición (MOD)* son sistemas robustos con elevada resolución temporal que determinan la concentración másica del material particulado atmosférico empleando una microbalanza cuya frecuencia de vibración está previamente calibrada y es inversamente proporcional a la cantidad de material particulado. Entre ellos se encuentra el sistema *tapered element oscillating microbalance (TEOM)* que se emplea en la Red de Vigilancia de la Calidad del Aire en EE.UU para el seguimiento y monitorización de la concentración másica del material particulado atmosférico. Este sistema está instalado en los simuladores EUPHORE

Para la determinación del **tamaño de partícula, densidad y estructura** se emplean entre otros, sistemas de *análisis de movilidad diferencial (AMD)* y *microscopía electrónica por transmisión o por escaneo*. Los instrumentos AMD generan valores integrales de la separación de las partículas según su tamaño debido a interacciones de cargas de las partículas con un campo eléctrico. Estos sistemas suelen combinarse con contadores de partículas que miden el total de la concentración de las partículas en número. Así, los *contadores de condensación de núcleos (CCN)* proporcionan la concentración total de partículas mayores de un tamaño mínimo y los *contadores de núcleos de nubes* miden el subconjunto de partículas que pueden formar gotas de la nube cuando se expone al vapor agua. Entre ellos se encuentra el sistema *scanning mobility particle sizer (SMPS)* utilizado para medir la distribución del tamaño de las partículas, así como su concentración másica. Este sistema consta de un AMD y un contador de partículas por condensación. Las concentraciones del material particulado en volumen se convierten en concentraciones másicas asumiendo una serie de propiedades como densidad, forma y corrección de carga. Este sistema está instalado en los simuladores EUPHORE.

La **morfología de las partículas** se obtiene mediante exploración del PM recogido con distintos soportes mediante diferentes tipos de microscopios electrónicos: *microscopio electrónico de barrido*,

*microscopio electrónico de transmisión y microscopio de fuerza atómica*. Principalmente proporcionan información sobre la topografía, tamaño de partícula, estructura y heterogeneidad de la composición química.

La **dispersión y/o absorción de la radiación** por parte del material particulado se estudia empleando distintas técnicas, principalmente en línea. La *espectrofotometría* permite comparar la radiación absorbida o transmitida con la procedente de material particulado de concentración másica conocida. La *espectroscopia-fotoacústica* se basa en la reacción que presenta un cuerpo al ser incidido por un haz de luz. La *nefelometría* se basa en la dispersión de la luz cuando atraviesa un medio transparente en el que existe una suspensión de partículas sólidas.

#### I.4.6 TRATAMIENTO DE MUESTRA PARA LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La mayoría de los analitos presentes en el material particulado no pueden ser medidos directamente, requiriendo un tratamiento previo de la muestra. Una excepción a esta tendencia general sería los métodos basados en la mencionada técnica PILS [55].

Para el análisis elemental, tanto de especies mayoritarias como minoritarias, se emplean protocolos basados en la digestión, generalmente ácida, de la muestra y su posterior análisis mediante plasma de acoplamiento inductivo y espectrometría de emisión atómica o espectrometría de masas (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICPMS*) [58].

Para la caracterización de los iones o moléculas presentes tanto en la fracción inorgánica como en la orgánica, las diferentes etapas a seguir en el tratamiento de las muestras son: extracción, concentración, fraccionamiento y/o derivatización de sus grupos funcionales.

Se han descrito diferentes técnicas de **extracción** del material particulado recogido en soportes sólidos (Tabla 6). Los factores que influyen en una correcta extracción son la selección del disolvente, el volumen de disolvente, la temperatura durante la extracción, la presión, el tiempo y el coste [59-61].



**Tabla 6. Resumen de las técnicas de extracción, fundamento, ventajas e inconvenientes en el análisis del material particulado.**

<b>Técnica</b>	<b>Fundamento</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Inconvenientes</b>
Extracción sólido líquido	Compuesto a extraer con diferente solubilidad	Sencillo y eficaz	Tiempos y volúmenes elevados
Soxhlet	Compuesto a extraer con limitada solubilidad y la impureza es soluble	Recicla el disolvente en cada uno de los ciclos	Tiempos y volumen elevados
Baño de ultrasonidos	Uso de ondas de ultrasonido a través del agua, como fuente de energía para la extracción	Rápido, económico, eficiente	Tiempo y volumen de disolvente medio
Desorción térmica	Uso de altas temperaturas para volatilizar los analitos y extraerlos del soporte	Reduce pérdidas por volatilidad y el efecto memoria en los sistemas de introducción de muestras	No aplicable a especies poco volátiles
Accelerated solvent extraction (ASE)	Uso de disolventes orgánicos a altas temperaturas generando una difusión más rápida, incrementando la transferencia de masa, incrementando la capacidad del disolvente de solubilizar los analitos	Cantidad de disolvente, tiempo de extracción y coste reducido	Coste muy elevado e incorrecta determinación de compuestos termo-lábiles
Extracción por microondas	Calentamiento del disolvente de extracción mediante el uso de las microondas	Reduce la cantidad de disolvente, el tiempo y favorece la difusión del disolvente sobre el material de muestreo	Agresivo, genera descomposición de especies inestables
Concentrador SpeedVac	Combinación de temperatura y fuerza centrífuga para favorecer la extracción	Tiempo y volumen mínimo	Coste elevado

El **fraccionamiento** consiste en recuperar o separar las diferentes fracciones o componentes de una disolución o extracto. En muchas ocasiones no es posible realizar la recuperación total de los componentes usando un único método y en esos casos, se combinan varios de ellos como son la cristalización, la destilación (simple o fraccionada) y la cromatografía.

El proceso de **concentración** consiste en la evaporación del disolvente en el que han sido extraídas las partículas mediante el empleo de sistemas rotavapor (evaporación por temperatura y a presión reducida), corriente de aire purificado o nitrógeno, sistemas de secado por temperatura y vacío, etc.

Por último, la muestra se puede transferir directamente al instrumento seleccionado para su determinación o previamente realizar la reacción de **derivatización** de alguno de sus grupos funcionales lo que mejora la identificación de sus componentes. Los procedimientos actuales están basados en técnicas de derivatización de un solo paso o en varias etapas, con o sin catalizador. El principio es conseguir adicionar fragmentos reconocibles a las moléculas en estudio mejorandola identificación y modificando la polaridad de los analitos que mejoraran su elución y posterior análisis instrumental.

#### I.4.7 MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

El **análisis elemental** se basa en las técnicas espectroscópicas atómicas como la absorción atómica, emisión atómica, aunque destaca el sistema ICP con detector óptico o acoplado a espectrometría de masas. La determinación del carbono orgánico total y su diferenciación entre CO y CE se basan en técnicas específicas de calentamiento de la muestra de PM a elevadas temperaturas [62]. La mayoría de laboratorios que investigan la composición del PM utilizan un *analizador de carbono* automatizado para determinar el carbono orgánico soluble en agua [67] e instrumentos de análisis de contenido de carbono orgánico y total basado en la recogida de partículas y la pirólisis térmica [9].

Los **iones inorgánicos mayoritarios** se analizan principalmente por cromatografía líquida acoplada a un detector de conductividad [63]. La *quimioluminiscencia* en fase gaseosa y la espectroscopia de absorción se utilizan para mediciones semi-continuas de sulfatos y nitratos;

En cuanto a la separación y detección de **material particulado orgánico**, la instrumentación analítica más empleada son las combinaciones de *cromatografía de gases* y *cromatografía líquida con la espectrometría de masas* (en inglés GC-MS y HPLC-MS). Otras técnicas son la *electroforesis*, la *cromatografía iónica*, la *resonancia magnético-nuclear*, la *espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier* (FTIR) [63-65]. La Tabla 7 resume las técnicas empleadas para la determinación de la composición química del material particulado orgánico atmosférico.

**Tabla 7. Técnicas instrumentales de análisis del material particulado orgánico.**

<b>Técnica</b>	<b>Sistemas de Detección</b>	<b>Especies a determinar</b>	<b>Inconvenientes</b>
Cromatografía gaseosa	Detector de llama Detector por fotoionización Detector por ECD Detector de N-P Espectroscopia de masas Trampa de Iones	Compuestos orgánicos y semi-volátiles	Necesidad de derivatizar para determinar compuestos muy polares
Cromatografía líquida	Fluorescencia UV-Visible Fotodiodos Índice de Refracción Conductimetría Espectroscopia de masas	Especies muy polares de bajo peso molecular	Poco aplicable para compuestos no polares y elevado coste
Electroforesis	En gel Capilar	Compuestos con cargas eléctricas: ácidos carboxílicos y oligómeros	Limitada aplicabilidad
Cromatografía iónica	UV-visible Amperometría Conductimetría	Compuestos muy polares y de bajo peso molecular.	Determinación de especies inorgánicas
Sistemas ópticos	Espectroscopia de Infrarrojo	Compuestos multi-oxigenados	Solapamiento de picos

Una de las principales ventajas de las técnicas instrumentales fuera de línea es que permiten realizar un barrido completo de la mayoría de las especies presentes en el material particulado pero su resolución temporal es bastante limitada. En este sentido, la aplicación de técnicas espectroscópicas en tiempo real representa un avance significativo en el campo de la ciencia atmosférica como los métodos basados en el AMS. Sin embargo, ninguno de los sistemas anteriormente descritos produce información significativa sobre la variación de la composición química del material particulado con el tamaño de partículas. Por ello se han desarrollado los *sistemas de análisis espectroscópico de material particulado*, o se han incorporado técnicas de ionización más suaves como *la ultravioleta de vacío*, etc..., ampliando la información sobre la composición química del material particulado orgánico [66-68]. Recientemente se ha introducido un nuevo enfoque al problema de la caracterización del material particulado y es la investigación de las características estructurales, empleando la resonancia magnética nuclear de protón. Sin embargo, el principal inconveniente es que los hidrógenos ácidos de los alcoholes y los ácidos carboxílicos no se detectan [69].

## I.5. PROBLEMÁTICAS DE INTERÉS RESPECTO EL MATERIAL PARTICULADO ORGÁNICO

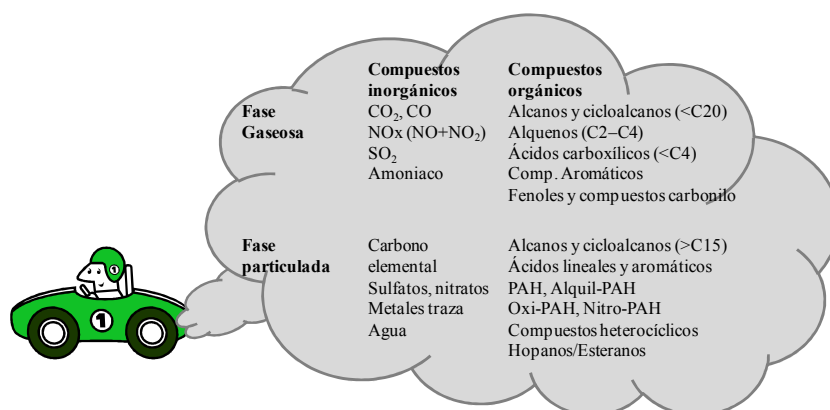
Los compuestos presentes en la fracción orgánica del material particulado atmosférico proceden de diferentes fuentes de emisión directa o están formados por procesos de reacción atmosférica a partir de precursores, bajo diferentes condiciones oxidativas. Aunque este hecho hace que su estudio sea complejo e interdependiente, se pueden seleccionar especies especialmente interesantes por su contribución, impacto o la falta de información científica.

### I.5.1 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Los **hidrocarburos aromáticos policíclicos** (*PAH por sus siglas en inglés*), especies que combinan 2 o más anillos aromáticos y sus derivados metilados, son contaminantes primarios peligrosos debido a su elevada y demostrada carcinogenicidad y genotoxicidad. Estos compuestos orgánicos se generan de forma natural en las erupciones volcánicas, por emisiones directas de las plantas y en incendios forestales. Sus fuentes antropogénicas incluyen la combustión incompleta de combustibles fósiles y emisiones de vehículos diésel [70], las actividades de la calefacción doméstica e industrial [71], la calefacción de gasoil, las quemas en incineradoras [56] y el humo del tabaco [70]. Como estos compuestos suelen aparecer en las partículas de pequeño tamaño ( $< 3 \mu\text{m}$ ), su efecto principal es el cáncer de pulmón, aunque también se han vinculado al cáncer de piel y de vejiga [72]. La Agencia de Protección Medioambiental estadounidense (EPA) ha priorizado 16 compuestos, sin embargo la normativa europea 2004/107/CE sólo legisla la determinación del benzo(a)pireno. En este sentido se ha promovido la inclusión de otros congéneres como benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno y dibenzo(a,h)antraceno dentro de una nueva normativa en 2013. Los estudios realizados por diferentes autores en diferentes lugares han demostrado que los rangos de los valores promedio para diferentes compuestos PAH obtenidos en muestras ambientales son 0,04-15,30  $\text{ng m}^{-3}$  [56,70,71]. Por tanto, la dificultad en su determinación está asociada a la alta diversidad de las especies y a su presencia en bajas concentraciones en el aire.

El tratamiento de la muestra para el análisis de compuestos PAH se realiza generalmente de forma manual y tediosa [73], por lo que se han descrito diferentes **métodos** para mejorarlo. Aunque diferentes tipos de filtros han sido utilizados como soporte para la captación del material particulado, no existe un estudio inter-comparativo [56,71,74-79]. Con respecto a la posterior extracción, han sido descritos una amplia gama de procedimientos, incluyendo la extracción asistida por ultrasonidos, la extracción con fluidos supercríticos [73,80], la extracción líquida a presión, la extracción acelerada con disolventes [81-84] y la extracción asistida por microondas [76,85-88]. Una alternativa de menor coste es la extracción sólido-líquido, pudiendo mejorar sus prestaciones optimizando el tiempo de extracción, el volumen de disolvente, la temperatura de extracción y la cantidad de muestra [86]. La selección del disolvente orgánico es crítica porque posee una gran influencia en el porcentaje de recuperación [70,72,78,79,85-87]. No obstante, la presencia de interferencias hace imprescindible incluir una etapa de fraccionamiento siendo la cromatografía en columna una técnica bastante eficiente [57,70]. Finalmente, la concentración de cada compuesto PAH se puede obtener a través de los diferentes métodos cromatográficos disponibles, sin embargo, con un rango de capacidad de trabajo bastante amplio [56,57,70,72,78,79].

Un campo donde la determinación de los compuestos PAH es especialmente interesante es en el estudio de las **emisiones de escape de los motores diésel**. Los vehículos con estos motores producen mayores emisiones de partículas que los vehículos de gasolina. Aunque, las emisiones generadas por los motores diésel son químicamente complejas y bastante variables, los compuestos PAH están entre los compuestos orgánicos más relevantes [89-94] (ver Figura 9). Las emisiones dependen de la composición química del combustible: diésel, diésel reformulado y fuente de biodiesel [95-97], tipo de motor: ligero o pesado [98,99], condiciones de funcionamiento del motor: ciclos de conducción o regímenes individuales [100,101-104], presencia de catalizadores [105] y condiciones ambientales como temperatura, presión y humedad durante el proceso de combustión, así como del diseño físico del motor [94,106].



**Figura 9. Composición de las emisiones de los motores diésel. Datos referencia [107].**

Los compuestos **PAH emitidos por los motores** se originan a partir de la quema a alta temperatura de los combustibles fósiles (pirosíntesis de compuestos aromáticos), combustible no quemado y aceite lubricante. Se han demostrado que los compuestos PAH de bajo peso molecular proceden del combustible diésel no quemado [108]. Los PAH de peso molecular medio como el fluoranteno y pireno, y de alto peso molecular, tales como el benzo(b)fluoranteno y benzo(a)pireno se forman durante los procesos de combustión completa [109,110]. Por otra parte, la reformulación de los combustibles diésel, por ejemplo, por la modificación de los compuestos aromáticos, el contenido de azufre y/o el desarrollo de combustibles alternativos, podrían lograr reducciones sustanciales en las emisiones de escape [104,111-114]. Aunque hay varios estudios centrados en vehículos pesados [104,112,115,116], la bibliografía que trata con cada una de las condiciones de funcionamiento de los motores de poca potencia es limitada. Por lo tanto, una descripción exhaustiva de las emisiones de gases procedentes de las emisiones de motores diésel, y en concreto una mejor caracterización de los compuestos PAH, es una tarea prioritaria, dado el gran número de vehículos de pasajeros que utilizan motores diésel ligeros y el impacto en la calidad del aire que tendrían las diferentes estrategias para reducirlos.

## 1.5.2 MONOTERPENOS E ISOPRENO

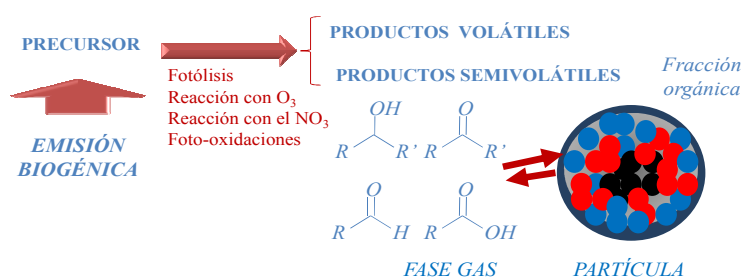
Los monoterpenos y el isopreno han sido ampliamente estudiados en diferentes campos de las ciencias atmosféricas. Son **compuestos modelo** ya que son importantes contaminantes biogénicos y juegan un papel importante en la química atmosférica [117]. Los terpenos, compuestos orgánicos derivados del isopreno (2-metil-1,3-butadieno) un hidrocarburo de 5 átomos de carbono, son la fracción principal de hidrocarburos no metánicos (11%) de las emisiones naturales de COV y exceden a las emisiones antropogénicas de 5 a 10 veces [20]. El  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno y limoneno son a su vez los terpenos más abundantes y unaslas especies más relevantes en la producción de material particulado atmosférico [118,119].

El **isopreno** o 2-metil-1,3-butadieno ( $C_5H_8$ ) es el compuesto orgánico volátil de origen biogénico más abundante emitido a la atmosférica. Este compuesto cuenta con el mayor flujo de emisión, superior a cualquier hidrocarburo simple, aparte del metano, con emisiones mundiales estimadas de entre 250 y 500 Tg año<sup>-1</sup>. Especialmente es muy reactivo con los oxidantes atmosféricos: radicales OH, NO<sub>3</sub> y con el ozono. Estudios recientes han mostrado que el isopreno domina la fotoquímica diurna desde regiones rurales y remotas hasta los trópicos en las latitudes más altas, siendo un gran precursor de ozono [120]. La primera generación de productos de la reacción del radical OH con el isopreno está bien caracterizada. Estos productos son demasiado volátiles para observar una apreciable formación de material particulado. Sin embargo, trabajos recientes sugieren que el isopreno contribuye significativamente a la formación de material particulado orgánico a través de reacciones heterogéneas [121]. De hecho, se ha demostrado mediante estudios en cámaras de simulación y medidas en campo, la formación significativa de material particulado del isopreno tanto en condiciones de presencia como de ausencia de NO<sub>x</sub> [122,123]. Durante los últimos años, estos productos de degradación de los monoterpenos e isopreno han sido investigados intensamente [23,124-126], sin embargo, existen dos grandes problemáticas:

- existe un gran número de productos a bajas concentraciones y por tanto, la necesidad de mejorar las técnicas analíticas para su determinación.

- la volatilidad de sus productos condensados introduce graves alteraciones en la medida instrumental de la concentración másica.

Una porción significativa del material particulado, corresponde a **compuestos orgánicos muy polares** que contienen grupos funcionales oxigenados - hidroxilo, carbonilo y carboxilos – (Figura 10). De modo que se distribuyen entre la fase gaseosa y la particulada según su volatilidad [23]. Respecto la determinación de estos compuestos orgánicos polares presentes en el material particulado atmosférico, generalmente se emplean métodos basados en análisis mediante GC-MS, incluyendo una derivatización previa de sus grupos funcionales.



**Figura 10. Esquema de formación de compuestos orgánicos polares y su distribución gas/partícula.**

Aunque se han realizado diferentes estudios de derivatización, no existe un tratamiento universalmente aceptado [9,124,127-130]. Se ha utilizado N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (*BSTFA*), N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (*MSTFA*), o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil)hidroxilamina hidrocloreuro (*PFBHA*), trimetilclorosilil (*TMCS*), etc. La mayoría de estos protocolos se han aplicado para la identificación de productos de degradación química en experimentos en cámara de simulación. El *BSTFA* se ha empleado ampliamente para estudiar los productos de las reacciones catalizadas [50,131]. La caracterización del material particulado atmosférico también ha sido realizada con *MSTFA* puro empleando piridina o *TMCS* como catalizadores [132]. También existen estudios de carbonilos bifuncionales empleando *PFBHA* [57,132-140]. Además, la mayoría de estos protocolos de derivatización también se han aplicado a muestras de campo [141-143].



Dado que sólo una fracción pequeña ha sido asignada a compuestos orgánicos oxigenados [144], la selección de protocolos de análisis adecuados, evitando la presencia de artefactos, sigue siendo un reto [145].

Por otro lado, la naturaleza semi-volátil de los productos multi-oxigenados introduce errores en las medidas **sobre la concentración másica** del PM1 y PM2.5 atmosférico. Un caso interesante son los sistemas TEOM, un tipo de sistemas MOD, empleados principalmente en la Vigilancia de la Calidad del Aire en algunos países. También han sido utilizados en estudios de procesos atmosféricos, para la medida de la exposición profesional, para el control de emisiones industriales y motores, etc. [146,147]. Sin embargo, varios estudios han demostrado que proporcionan resultados erróneos [148-151]. El error deriva del modo de funcionamiento, atribuyéndose la subestimación de la concentración másica, a la pérdida de material particulado al calentar el sistema de muestreo a 50 °C. Esta temperatura de muestreo se utiliza para minimizar las interferencias procedentes de la evaporación y la condensación de agua sobre el filtro y así proporcionar una medida más estable y reproducible. Pero esto genera la pérdida de especies semi-volátiles de gran relevancia atmosférica. Los principales componentes que se esperan perder son compuestos como nitrato de amonio y material orgánico semi-volátil. Mientras que las pérdidas por evaporación de nitrato de amonio están controladas e incluso estimadas, alrededor del 50% [152,153], las investigaciones realizadas previas han indicado que la materia orgánica semi-volátil no se registran en el filtro calentado de un monitor TEOM es desconocida [153-155]. Por ello, investigadores del Kings College de Londres han desarrollado un método empírico para la corrección de las medidas del sistema TEOM por la pérdida general de compuestos volátiles [151]. No obstante, como estos autores subrayan se requiere información química más detallada para evaluar los compuestos que no son retenidos en las medidas del sistema TEOM y realizar las correspondientes correcciones. Una estrategia para realizar estas correcciones es llevar a cabo estudios de intercomparación de equipos, sin embargo, las condiciones meteorológicas, las variaciones estacionales y las regionales limitan la correcta cuantificación de las pérdidas [151,154]. Además, la multiplicidad de fuentes de emisión afecta a la correcta interpretación de las pérdidas de material particulado orgánico y su asignación química. Otra alternativa es el estudio de la influencia de la

temperatura de muestreo en el sistema TEOM utilizando sistemas modelo en una cámara de simulación atmosférica, donde se pueden realizar replicas modificando la temperatura de muestreo y caracterizar químicamente el material particulado generado, las especies semi-volátiles generadas y determinar empíricamente pérdidas.

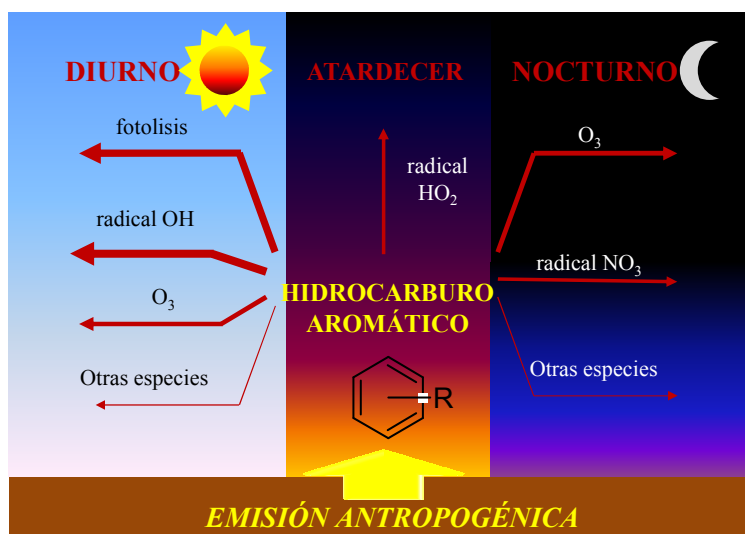
### I.5.3 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS: TOLUENO, BENCENO

El interés de los hidrocarburos aromáticos con emisiones mundiales estimadas entre 18,7 a 25 Tg año<sup>-1</sup>, deriva del hecho que son contaminantes antropogénicos con gran capacidad para originar material particulado durante su degradación atmosférica. Entre ellos cabe destacar el tolueno y el benceno, entre los más abundantes, reactivos y perjudiciales para la salud humana.

El **tolueno** (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) es el hidrocarburo aromático más abundante y se asocia principalmente con las emisiones relacionadas con el tráfico rodado, con el uso de disolventes y con procesos de combustión. Además es una sustancia nociva aunque los valores legislados corresponden a entornos laborales con valores límites ambientales de exposición diaria de 50 ppm. Su principal vía de eliminación en la atmósfera es la reacción con el radical hidroxilo [23,156].

El **benceno** (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) tiene una tasa de emisión de 11 Tg año<sup>-1</sup>, y desempeña un papel fundamental en la química atmosférica. Los estudios atmosféricos sobre el benceno adquirieron una mayor relevancia cuando se estableció como un aditivo de la gasolina, aumentando así su emisión directa. Otras fuentes de benceno son la industria química, la quema de biomasa, el fraccionamiento de otros hidrocarburos aromáticos, el uso como disolvente y las industrias relacionadas con el procesamiento de aceite vegetal. 5 µg m<sup>-3</sup> es el valor establecido por la Directiva Europea 2000/69/CE, siendo los crecientes niveles de este contaminante de gran preocupación no sólo porque el benceno puede provocar efectos cancerígenos y enfermedades pulmonares en los seres humanos, sino también porque es un importante precursor de ozono troposférico con los consecuentes efectos en el clima, en la vegetación y en los seres humanos [157].

La **degradación atmosférica** de los hidrocarburos aromáticos está dominada por la foto-oxidación con radicales OH en comparación con su baja reactividad con el ozono, con los radicales NO<sub>3</sub>, con otros radicales atmosféricos o incluso con la fotólisis, ver Figura 11.



**Figura 11. Reactividad atmosférica relativa de los hidrocarburos aromáticos dependiendo del ciclo solar diario.**

Por ejemplo, las constantes cinéticas del tolueno son  $k_{OH} = 5,96 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{O_3} = 3,9 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $k_{NO_3} = 6,8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. En el caso de benceno, las constantes cinéticas son  $k_{OH} = 1,22 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{O_3} = 1,72 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $k_{NO_3} = 1,10 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. La degradación atmosférica se inicia atacando el radical OH al anillo aromático para formar un aducto, que en presencia de O<sub>2</sub> forma el derivado hidroxilado y el correspondiente radical peroxi [158]. Otras rutas de oxidación están influenciadas por la presencia de NO<sub>x</sub> y sus niveles de concentración, que modifican las velocidades de reacción y los rendimientos de los productos formados [41,158-160].

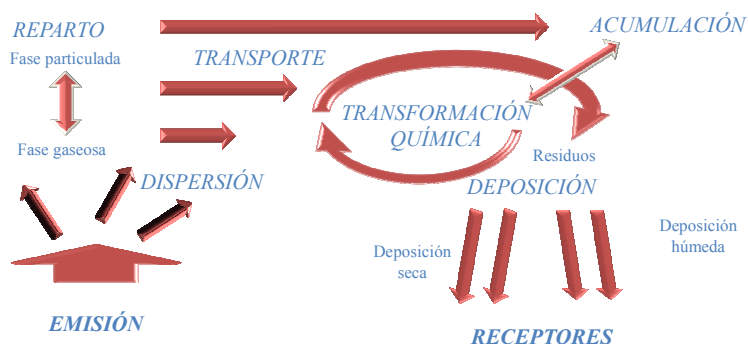
Aunque se han ido produciendo importantes avances en los últimos años, hay una considerable **incertidumbre** en cuanto a las vías y sus productos de degradación [159-161]. Además, en el caso concreto del benceno, éste parece tener un comportamiento diferente al resto de

hidrocarburos aromáticos [23]. Este desconocimiento científico es especialmente importante respecto al mecanismo de formación y la composición química del material particulado. De hecho, diferentes experimentos llevados a cabo por nuestro grupo fueron los primeros en demostrar que el benceno formaba material condensable [157], hecho posteriormente, confirmado por otros investigadores [18,162].

De nuevo, los productos oxigenados son considerados como los compuestos más interesantes presentes en el material particulado originado en este tipo de degradaciones fotoquímicas [138,163]. El interés actual es avanzar en el conocimiento sobre la descripción física y química del PM orgánico producido, ya que esto contribuirá a entender mejor su presencia y distribución en la atmósfera, su reactividad y su toxicidad.

#### 1.5.4 PLAGUICIDAS

La agricultura actual por lo general implica un **uso intensivo de plaguicidas** sintéticos, incluyendo herbicidas, fungicidas, acaricidas, insecticidas y avicidas. Debido a que la adsorción de estos plaguicidas sobre la superficie aplicada no es completa, las moléculas originales o sus residuos son rutinariamente detectados en los alimentos [164], aguas [165-167], suelos [168] y en la atmósfera [169]. El ciclo de vida de los plaguicidas en la atmósfera está descrito en la Figura 12.



*Figura 12. Ciclo de la vida de los plaguicidas en la atmósfera.*

La entrada en la atmósfera se produce durante su aplicación o por procesos posteriores como la volatilización y la resuspensión desde el

suelo o la superficie de las plantas [169]. La volatilización es el proceso más importante en la incorporación de plaguicidas a la atmósfera. Además, una vez son emitidos pueden estar completamente presentes en la fase gaseosa, si su presión de vapor es mayor que  $10^4$  Pa o en la fase de partículas si es inferior a  $10^6$  Pa [170]. Sin embargo, la mayoría de ellos están en ambas fases, ya que son compuestos semi-volátiles (presiones de vapor intermedias). No obstante, la específica compartimentación gas-partícula depende junto con las propiedades físico-químicas del compuesto, del tipo de formulación, de la metodología de aplicación y de las condiciones climáticas [171,172]. Por otro lado, la velocidad de eliminación de los plaguicidas de la atmósfera depende de la reactividad fotoquímica del compuesto, de los procesos de deposición húmeda y seca y de las condiciones meteorológicas para su transporte a larga distancia [173]. Así, la concentración de los plaguicidas y de sus productos de degradación en la atmósfera es altamente variable.

Varios **métodos** han sido desarrollados para la determinación de plaguicidas en diferentes matrices, tales como verduras, frutas, jugos, aceites y aguas. De hecho, existen métodos oficiales para la determinación de residuos de plaguicidas en los alimentos [174,175] y en aguas [176], e incluso, una extensa revisión de los métodos alternativos (108 artículos citados) ha sido recientemente publicada [164]. También se han establecido métodos para la vigilancia de la exposición ocupacional, por ejemplo, la determinación de plaguicidas órgano-nitrogenados en aire [176]. Con respecto a la atmósfera, varios estudios han informado de las concentraciones atmosféricas de plaguicidas después de su aplicación en áreas abiertas o cerradas [173,177-186], los valores individuales o series temporales y en diferentes lugares: zonas agrícolas, zonas urbanas y zonas rurales [173,181-191].

El **número de plaguicidas** patentados es muy elevado. No obstante, los de mayor interés son los compuestos apolares semi-volátiles que se utilizan como agentes de control de plagas basado en la aplicación por pulverización que pueden acceder a la atmósfera más fácilmente. A este grupo pertenecen numerosas familias autorizadas, prohibidas o recientemente prohibidas según la Directiva 91/414/CEE. Entre ellas se encuentran los plaguicidas organoclorados, cloroacetanilinas, anilinas, cloroanilinas, dinitroanilinas, organofosforados y triazoles que se emplean

en la agricultura mediterránea en una amplia gama de aplicaciones como herbicidas, fungicidas, acaricidas y avicidas.

Sin embargo, existe un relativo vacío en el conocimiento científico respecto al comportamiento de los plaguicidas en la atmósfera. Se necesitan herramientas y procedimientos para generar información química que permita la asignación de fuentes, la comprensión de los mecanismos de transporte, su reactividad atmosférica, el establecimiento de los límites ambientales y la correlación con sus efectos sobre la salud. Por tanto, es especialmente importante **progresar en dos áreas:**

- disponer de métodos de análisis eficaces y con gran capacidad y selectividad que permitan la monitorización de plaguicidas dentro de los programas de vigilancia y protección de la calidad del aire

- estudiar la degradación atmosférica de los plaguicidas para conocer el comportamiento cinético, los rendimientos y la elucidación de mecanismos de reacción

La **detección de múltiples residuos de plaguicidas** en muestras de aire a niveles de trazas sigue siendo un reto para el análisis. Recientes publicaciones subrayan los requisitos clave para el desarrollo de nuevos métodos de análisis [191,192].

En primer lugar, deben ser encontrados *soportes adecuados* para la captura y retención de los plaguicidas ya que diferentes tipos de filtros han sido propuestos para el muestreo de aire de plaguicidas en el material particulado sin evaluar previamente su eficiencia [179,181].

En segundo lugar, una amplia gama de *procedimientos de extracción* se han descrito en la literatura para la recuperación de los plaguicidas retenidos. Incluyen la extracción Soxhlet (la más utilizada), la extracción asistida por microondas y la extracción líquida con disolventes orgánicos puros o mezclas de diferente polaridad [181,182].

Finalmente, la *separación y medida* se lleva a cabo habitualmente por cromatografía gaseosa, excepto para el caso de plaguicidas polares donde se recomienda la cromatografía líquida. La espectrometría de masas, es el detector preferido para los objetivos de análisis de residuos múltiples, debido a su capacidad para proporcionar resultados cuantitativos y posibilitar confirmación en la identificación de las

especies. No obstante, se requiere una optimización de los parámetros cromatográficos para aumentar el número de familias de plaguicidas simultáneamente analizadas.

Las vías principales de **degradación de los plaguicidas** en la troposfera involucran la fotólisis, la ozonólisis y las reacciones con radicales hidroxilo y con radicales nitrato, determinando su persistencia en la atmósfera. El resultado es la reducción de su concentración, pero se forman nuevos productos gaseosos o particulados que poseen una toxicidad, tiempo de residencia atmosférica y estabilidad química diferentes a las de la molécula original. La degradación de plaguicidas ha sido poco estudiada generalmente en fase líquida, en pequeños reactores o en campo [193-195]. Pero la información más relevante ha sido obtenida en cámaras de simulación atmosférica y empleando la modelización química. En la actualidad, se dispone de valores de constantes cinéticas para las principales reacciones atmosféricas, aunque los datos se reducen a un número limitado de plaguicidas [42-44,196,197].

Por tanto, el reto científico se ha centrado en ampliar el número de plaguicidas estudiados y obtener información sobre su comportamiento atmosférico y sobre los mecanismos de reacción, para así identificar una mayor parte de la fracción orgánica presente en el material particulado formado.





## **II. OBJETIVOS**

---



## II. OBJETIVOS

El objetivo de esta tesis es mejorar el conocimiento sobre las propiedades físico-químicas y la composición del material particulado orgánico atmosférico y los procesos químicos atmosféricos generadores de partículas, considerando la variabilidad asociada con su origen biogénico o antropogénico; primario o secundario. Lograr dicho objetivo implica la consecución de los siguientes objetivos parciales relacionados con especies o contaminantes claves:

A. Poner a punto un método analítico para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Monitorización en muestras ambientales y caracterización de emisiones procedentes de motores diésel en diferentes regímenes operativos y empleando combustibles diésel de diferente naturaleza.

B. Desarrollar un método analítico para la determinación de compuestos multi-oxigenados presentes en partículas atmosféricas.

C. Aplicar la metodología anterior para la caracterización de material particulado secundario procedente de destacados contaminantes biogénicos: isopreno y monoterpenos. Evaluar las pérdidas de compuestos multi-oxigenados durante la medida de concentración másica del material particulado realizado por monitores en continuo.

D. Aplicar la metodología anterior para la caracterización de material particulado secundario procedente de destacados contaminantes antropogénicos: tolueno y benceno. Estudiar las propiedades físicas y químicas del material particulado generado, correlacionar los datos con los productos de degradación en fase gaseosa y plantear mecanismos de degradación.

E. Aplicar la metodología de determinación de compuestos multi-oxigenados a muestras ambientales (rurales, urbanos y semi-urbanos).

F. Desarrollar un método analítico para la determinación de los plaguicidas más utilizados en la Cuenca Mediterránea. Caracterización de compuestos multi-oxigenados procedentes de foto-oxidaciones o fotólisis y obtención de datos de calidad que permitan proponer mecanismos de degradación.



### **III. MATERIAL Y MÉTODOS**

---

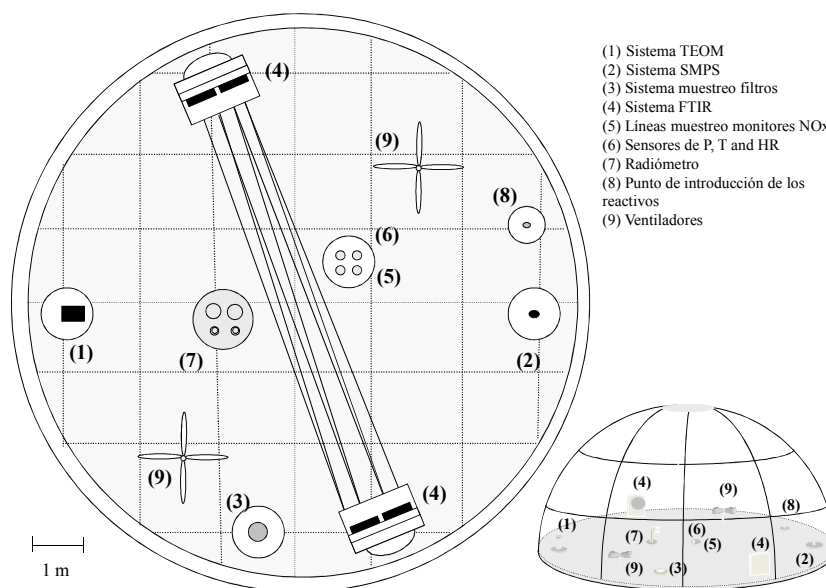


### III. MATERIAL Y MÉTODOS

#### III.1. CÁMARAS DE SIMULACIÓN

##### III.1.1 DESCRIPCIÓN EUPHORE

Los experimentos para simular las condiciones atmosféricas se llevaron a cabo en el fotorreactor EUPHORE (Valencia, España). Esta cámara de simulación atmosférica se compone de dos semiesferas de etileno/propileno fluorado, altamente transparentes a la radiación UV-visible ( $< 90\%$  de la radiación). Estos fotorreactores emplean como fuente de radiación la luz solar y se engloba dentro de las cámaras de simulación de alto volumen – aproximadamente  $200 \text{ m}^3$  -. El llenado de aire es mediante sistemas de filtración y purificación. Dispone de una configuración flexible de la instrumentación de medida para la determinación de procesos físicos y químicos y para la determinación de productos de degradación en fase gaseosa y particulada. La integración de toda la instrumentación tanto fija como variable en línea y fuera de línea se muestra en la Figura 13.



**Figura 13. Esquema de la instrumentación de las cámaras de simulación EUPHORE.**

La presión, humedad y temperatura se midieron utilizando un sensor de presión (Air-DB-VOC, Sirsa, Madrid, España) y un hidrómetro de punto de rocío (TS-2, Walz, Effeltrich, Alemania). Las concentraciones de los precursores y de los productos mayoritarios en fase gaseosa se registraron con un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier con detector MCT (Magna 550, Nicolet Instrument, Madison, EE.UU) con un camino óptico de 553,5 m y una resolución espectral de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Para validar las medidas de los productos gaseosos, también se empleó la cromatografía de gases con un detector de fotoionización. Las muestras gaseosas se recogen en un bucle de muestreo de 3 mL y se inyectan en un sistema Fisons GC-8160 (Thermo Fisher, Waltham, MA, EE.UU) equipado con una columna DB-624 (cianopropilfenilpolisiloxano) ( $30\text{m} \times 0,32\text{ mm} \times 1,8\text{ }\mu\text{m}$ ). Se programa una isoterma de diferentes temperaturas según las familias de analitos ( $80^\circ\text{C}/120^\circ\text{C}/160^\circ\text{C}$ ) con un tiempo total de 10 min. El puerto de inyección se mantiene a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  y el detector se mantiene a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Las muestras se inyectan en *modo split* (1/75), utilizando helio como gas portador con un flujo en columna de  $1,6\text{ mL min}^{-1}$ . El detector funciona con una intensidad de lámpara de 10,6 eV y una presión de 25 KPa para el helio, 70 KPa para el hidrógeno, 100 KPa para el aire y 20 KPa para el nitrógeno.

Simultáneamente, se utilizaron diferentes monitores: Eco Physics AG modelo AL-ppt-77312 (Duernten, Suiza), API  $\text{NO}_x$  monitor (API200AU, Teledyne API, San Diego, EE.UU) y  $\text{NO}_x$  analyzer (ML9841A, Teledyne Monitor, Englewood, EE.UU) para medir  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_x$ . Las concentraciones de ozono se registraron continuamente mediante el uso de un monitor Labs ML 9810 (Teledyne Monitor). La intensidad de la radiación solar se registró empleando dos radiómetros: un sistema Bentham modelo DM300 (GigahertzOptik, Türkenfeld, Alemania) que mide el flujo actínico directamente y un sistema Ocean Optics Inc. (Florida, EE.UU). Se empleó también un generador de aerosoles (TSI, Incorporated, Shoreview, EE.UU) para la caracterización de las pérdidas del material particulado en las paredes del simulador.

Los **perfiles de material particulado** se registraron con un sistema SMPS, modelo 3080 (TSI). Este sistema consta de un analizador de movilidad diferencial, modelo 3081, y un contador de condensación de partículas, modelo 3775 – en algunos de los estudios realizados se empleó



el modelo anterior 3022A - , que miden la distribución del diámetro de partículas en el intervalo de tamaño 11 a 982 nm, con una resolución temporal de 5 min. Los flujos de muestreo fueron  $4 \text{ L min}^{-1}$  y  $0,30 \text{ L min}^{-1}$ , para el analizador y contador, respectivamente. También se empleó el sistema TEOM (modelo 1400A, Ruppercht y Patashnick, Albany, EE.UU) con una resolución temporal de 1 min y un flujo de muestreo de  $3 \text{ L min}^{-1}$ . Este sistema presenta un cabezal cortador del tamaño de las partículas de PM1.

Los muestreos discontinuos de productos gaseosos y material particulado se realizaron empleando cartuchos y filtros, respectivamente. Los **cartuchos de fase sólida** tipo C18, XAD-2, XAD-4, Florisil y Orbo-49P fueron suministrados por Supelco (St. Louis, MO, EE.UU). Los **filtros** de fibra de vidrio (GF/A 47 y 150 mm de diámetro), cuarzo (QMA 47 mm de diámetro) y teflón (47 mm de diámetro) fueron suministrados por Whatman (Brentford, Inglaterra), y los filtros de membrana de nylon (47 mm de diámetro) fueron suministrado por Sartorius (Goettingen, Alemania).

### III.1.2 EXPERIMENTOS DE PUESTA A PUNTO

En primer lugar se realizan experimentos de caracterización de fondo, caracterización de las condiciones operativas y calibración de la instrumentación analítica. Posteriormente, se realizan experimentos de inyección en la cámara de compuestos marcadores, inertes y de partículas de referencia para cuantificar el factor de dilución, posibles fugas, problemas en los sistemas de muestreo, interacciones con el material de las paredes de la cámara, etc.

Estos experimentos, previos a la simulación de las reacciones de degradación atmosférica, tienen el objetivo de corregir los errores que pueden generarse, debido a las interacciones de los precursores y de los productos con el material y la estructura de las cámaras de simulación, debido a los procesos físicos propios del material particulado.

La cámara de alto volumen (Figura 14) se purga durante al menos 24 h y se realizan varios experimentos de puesta a punto o blancos de la cámara para asegurar la ausencia de posibles contaminaciones, ya que las paredes del reactor podrían actuar como una fuente adicional de compuestos en fase gas y/o particulada.

Se realizan un mínimo de seis experimentos básicos de puesta a punto, para alcanzar las condiciones óptimas de realización de experimentos de simulación atmosférica:

- experimento sin radiación solar.
- experimento únicamente exponiendo el simulador a las radiación solar – sin la adición de agentes oxidantes -, para reproducir las mismas condiciones iniciales que para las reacciones de ozonólisis y para reacciones foto-expuestas, respectivamente.
- experimento que consiste únicamente en la adición de ozono, para conocer si éste reacciona con algún interferente del material.
- experimento que consiste en dejar el fotorreactor en oscuridad, con una adición semillas inorgánicas (sulfato amónico de 0,06 M) para establecer las pérdidas en las paredes del material particulado por deposición e interacciones electrostáticas [198].
- experimento para conocer los procesos de dilución usando SF<sub>6</sub> [41] como especie trazadora de compuestos gaseosos, inerte, que nunca se genera en los experimentos.
- experimento donde se inyecta el compuesto precursor de material particulado, a través de una corriente de aire caliente a la cámara, con el fin de asegurar la ausencia de efectos electrostáticos o determinar los efectos de este compuesto con paredes.

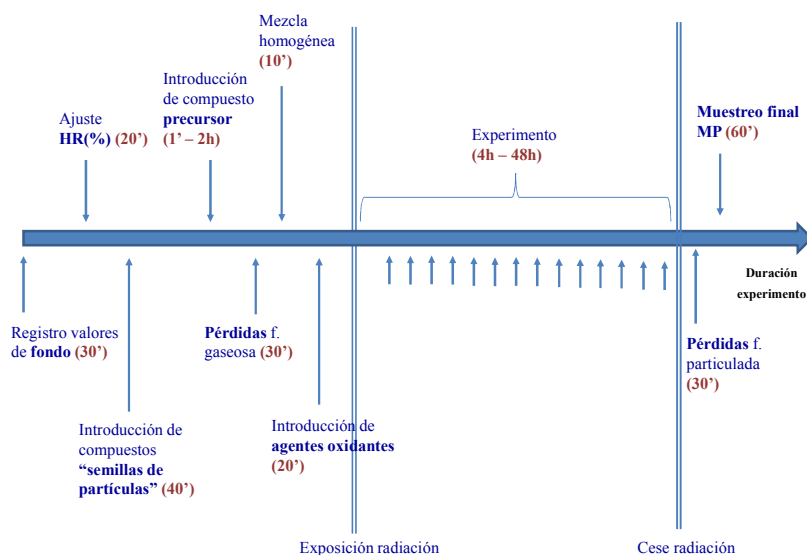
En los cinco primeros casos, los valores de fondo deben ser insignificantes. En caso de no serlo, se debe detener la secuencia de experimentos de puesta a punto y realizar un mantenimiento o limpieza de la cámara de simulación más exhaustiva – adicionando diferentes agentes oxidantes y vapor de agua -.



*Figura 14. Imagen de una las cámaras de simulación EUPHORE durante un experimento de foto-oxidación.*

### III.1.3 EXPERIMENTOS DE DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA

En función de las condiciones de trabajo y reactivos introducidos en la cámara, se logran reproducir las distintas **reacciones atmosféricas a estudiar**. Las condiciones simuladas consistieron en la foto-descomposición o la ozonólisis de los compuestos precursores en diferentes ratios de concentraciones. La Figura 15 muestra las etapas de un estudio genérico de un proceso de foto-degradación atmosférica. En el caso concreto de simular reacciones de ozonólisis se sigue el mismo protocolo, solamente con la modificación de que el inicio del experimento se considera al introducirse el ozono como agente oxidante y que no existe exposición a la radiación solar.



**Figura 15. Cronograma de la realización experimentos de foto-degradación en las cámaras de simulación.**

El fotorreactor está lleno de **aire purificado** procedente de un sistema filtros tipo HEA 1400 (Zander, Essen, Alemania) y un tamiz molecular (ECO 30%, 70% MOL Sogimair, Barcelona, España). El simulador se ajusta a las condiciones del experimento en seco (<2% de humedad relativa) o con una HR estable y en presencia o ausencia de *semillas iniciadoras* de material particulado inorgánico. Posteriormente, los compuestos precursores de material particulado y los reactivos oxidantes se introdujeron en el reactor a través de una corriente de aire caliente, simulándose diferentes condiciones oxidativas detalladas a continuación:

- **Foto-oxidación en ausencia de radiación solar.** El tetrametileno se emplea en combinación con el ozono para generar radicales OH pero en ausencia de la radiación solar, de modo que la contribución a la degradación del proceso de degradación por fotólisis se ve eliminada.

- **Ozonólisis.** Se inyecta ozono (ratio 1:1 o 100:1) mediante un generador de ozono, con una lámpara de UV ( $\lambda = 280 - 320$  nm) que transforma el oxígeno puro en ozono.

- **Fotólisis**. Se añade la especie precursora junto a una especie sumidero de radicales OH (en inglés *scavenger*) -ciclohexano o monóxido de carbono en exceso (1:10000) -para simular reacciones puras de fotólisis sin el efecto de estos radicales. El ciclohexano, añadido en proporción 1:1 también se emplea como especie trazadora de la concentración de radicales OH.

- **Foto-oxidación en ausencia de NO<sub>x</sub>**. Se emplean dos formas para generar radicales OH en las cámaras en ausencia de óxidos de nitrógeno: añadiendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o formaldehído. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (disolución al 30%) es inyectado mediante un pulverizador o spray en concentraciones 1 - 25 ppm (1:1000). Este agente oxidante es precursor mediante su fotólisis de radicales OH. El formaldehído genera también radicales OH en presencia de la radiación solar, sólo que la eficacia y velocidad de generación de estos radicales es muy diferente, siendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > HCHO.

- **Foto-oxidación en presencia de NO<sub>x</sub>**. Se emplean dos formas de introducir óxidos de nitrógeno en los simuladores, en forma de NO o en forma de ácido nitroso (HONO). El NO se añade a 20 ppbV min<sup>-1</sup> a partir de una botella de calibración de NO (99,999% de 5000 ppm) y el HONO es generado por una reacción en fase líquida entre un 0,5% NaNO<sub>2</sub> disolución y una disolución al 30% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En ambas situaciones los óxidos de nitrógeno, se transfirieron directamente a la cámara a través de una corriente de aire purificado. Las condiciones que se simulan pueden ser de bajo NO<sub>x</sub> (ratio COV/NO<sub>x</sub> > 10) o de alto NO<sub>x</sub> (ratio COV/NO<sub>x</sub> < 10).

Más tarde, todos los reactivos se mezclan con ventiladores de alta potencia durante 10 min. A partir de este momento se da por iniciado el experimento, se abren las cúpulas o se mantienen en la oscuridad, considerándose el inicio de la reacción. En ambos casos, ozonólisis o foto-degradaciones, el experimento se puede dar por finalizado cinéticamente cuando la cantidad de compuesto precursor es inferior al 10 % o cuando las propiedades físicas y químicas del material particulado generado se mantienen constantes.

En todos los experimentos, se recogen datos o muestras con toda la instrumentación disponible en el simulador atmosférico, con resoluciones temporales que van desde 0,25 s a 30 min.

### III.1.4 PROCESADO DE DATOS

En aquellos casos en que las concentraciones del material particulado en volumen (número de partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) determinados por el sistema SMPS debe convertirse en concentraciones máscas ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Se asume una densidad de  $1 \text{ g cm}^{-3}$ , formas esféricas, y se realiza una corrección por multi-carga para el material orgánico particulado [27,30,198].

La corrección por pérdidas en las paredes o efectos de deposición se lleva a cabo mediante el ajuste de la disminución de la concentración numérica de las partículas integrado en el tiempo en función del decaimiento exponencial después del cierre de la cámara a la luz solar o desde el máximo de formación en las reacciones de ozonólisis. Esto se realiza en los experimentos de puesta a punto y para cada experimento de reacción. Los coeficientes de pérdida de primer orden se determinan usando la ecuación propuesta por McMurry et al., 1985 [199] y oscilan en el rango de  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , - El análisis estadístico de los datos generados por la instrumentación analítica se realizó con el programa SPSS para Windows.

## III.2. EXPERIMENTOS EN LAS CÁMARAS DE SIMULACIÓN

### III.2.1 DEGRADACIÓN DE PRECURSORES BIOGÉNICOS

Dentro de los estudios de degradación de compuestos biogénicos se simularon dos tipos de reacciones atmosféricas:

- la **foto-oxidación del isopreno** en ausencia de óxidos de nitrógenos. Las condiciones experimentales fueron de 2,1 ppm de isopreno y de 7 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se expuso a la radiación solar, siendo las condiciones de radiación solar las correspondientes a un día soleado de primavera con un valor de  $J_{\text{NO}_2} = 8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Las reacciones se llevaron a cabo en condiciones de humedad relativa < 0,5 %, temperaturas experimentales de  $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  y en ausencia de semillas precursoras de material particulado.

- la **ozonólisis de los monoterpenos**  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno y limoneno. Las condiciones experimentales en las reacciones de aparecen resumidas en la Tabla 8. Las reacciones se llevaron a cabo en condiciones de humedad relativa < 0,5 %, temperaturas experimentales promedio de  $19 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  y en ausencia de semillas precursoras de material particulado. Para el estudio del efecto de las condiciones de muestreo del PM, el monitor TEOM trabajó a diferentes temperaturas de funcionamiento que oscilaron entre  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . El muestreo en filtros se realizó a un caudal de  $70,5 \text{ L min}^{-1}$ , recogiendo tres filtros consecutivos para cada experiencia (cada uno de ellos durante 1h) desde que se alcanzó la máxima formación de material particulado. Los filtros donde se recogió el material particulado se dividieron; una mitad se analizó directamente y la otra mitad se calentó previamente a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1h para inducir la pérdida de compuestos semi-volátiles, estando este proceso controlado gravimétricamente. Paralelamente, filtros dopados con 5 patrones semi-volátiles (750 ng de cada una de las especies en filtro) se midieron como control del proceso de volatilización.

**Tabla 8. Condiciones experimentales en las reacciones de ozonólisis del  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno y limoneno**

<b>Precursor</b>	<b>[precursor] (ppbv)</b>	<b>[ozono] (ppbv)</b>	<b>T<sub>TEOM</sub> (°C)</b>
$\alpha$ -pineno	99	435	25
$\alpha$ -pineno	107	439	25
$\alpha$ -pineno	126	473	25
$\alpha$ -pineno	102	442	35
$\alpha$ -pineno	107	425	35
$\alpha$ -pineno	101	419	45
$\alpha$ -pineno	128	425	50
$\alpha$ -pineno	108	437	55
$\beta$ -pineno	150	414	25
$\beta$ -pineno	130	460	25
$\beta$ -pineno	100	404	35
$\beta$ -pineno	186	382	40
$\beta$ -pineno	130	474	50
$\beta$ -pineno	147	449	55
limoneno	120	430	25
limoneno	95	440	25
limoneno	140	450	50

### III.2.2 DEGRADACIÓN DE PRECURSORES ANTROPOGÉNICOS

El estudio de la **foto-oxidación del tolueno** se realizó en condiciones de bajo NO<sub>x</sub>, con 2,6 ppmV de tolueno y 30 ppbV de NO constante durante todo el experimento.

El estudio de **foto-oxidación del benceno y de sus principales productos de degradación (fenol y catecol)**, se realizó en diferentes condiciones de bajo NO<sub>x</sub>. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 9. En el caso del experimento 13 del benceno, las partículas se recolectaron en cinco filtros de fibra de cuarzo muestreados entre 1,5 h y 7 h después de la exposición a la luz solar. En el resto de experimentos se sigue el protocolo habitual.



**Tabla 9. Condiciones experimentales en las reacciones de foto-oxidación del benceno, fenol y catecol.**

Código	Precursor	[precursor] (ppbV)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (ppbV)	[NO] (ppbV)	[HONO] (ppbV)
1	Benceno	2113	12000	-	-
2	Benceno	2607	12000	-	-
3	Benceno	4007	17000	-	-
4	Benceno	2604	17000	-	-
5	Benceno	948	-	100	-
6	Benceno	1878	-	45	-
7	Benceno	2673	-	46	-
8	Benceno	3944	-	43	-
9	Benceno	1019	-	-	150
10	Benceno	1102	-	-	75
11	Benceno	1925	-	-	75
12	Benceno	3809	-	-	75
13*	Benceno	5290	-	-	75
14	Fenol	344	17000	-	-
15	Fenol	390	-	-	75
16	Catecol	425	17000	-	-
17	Catecol	437	-	-	35

(\*) muestra de material particulado recogidas a lo largo de todo el experimento.

### III.2.3 DEGRADACIÓN DE PLAGUICIDAS

Para **validar la metodología** desarrollada para el análisis de plaguicidas, incluyendo las condiciones de muestreo en fase gaseosa y particulada, se introdujeron los plaguicidas en la cámara de simulación mezclando con aire purificado y sin reactivos oxidantes. De este modo se indujo únicamente la división gas/partículas de dichos plaguicidas. Las muestras se recogieron a un flujo de muestreo de 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> para el material particulado y 1 L min<sup>-1</sup> para los gases, durante 30 min. Tres de los plaguicidas más ampliamente aplicados - propacloro, benfluralina y malatión - se inyectaron en la cámara. Las cantidades inyectadas fueron: propacloro (401 mg, 209 µL L<sup>-1</sup>); benfluralina (502 mg, 204 µL L<sup>-1</sup>); malatión (602 mg, 250 µL L<sup>-1</sup>).

El estudio de **oxidación de plaguicidas** – ozonólisis, fotólisis y foto-oxidaciones en diferentes condiciones de NO<sub>x</sub> - , se realizaron empleando: diazinón, himexazol, metilclorpirifos, propacloro y trifluralina (Tabla 10).

**Tabla 10. Condiciones experimentales de los experimentos de degradación plaguicidas.**

<b>Precursor</b>	<b>[precursor] (ppbV)</b>	<b>[O<sub>3</sub>] (ppbV)</b>	<b>[HONO] (ppbV min<sup>-1</sup>)</b>	<b>[NO] (ppbV)</b>	<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (ppbV)</b>
Diazinón	72	-	-	-	-
Diazinón <sup>(a)</sup>	47	-	-	10,5	-
Himexazol	500	50	-	-	-
Himexazol <sup>(b)</sup>	400	-	-	-	-
Himexazol	708	-	-	-	17800
Himexazol	756	-	2	-	-
Metilclorpirifos	182	60	-	-	-
Metilclorpirifos <sup>(c)</sup>	83	-	-	-	-
Metilclorpirifos <sup>(a)</sup>	155	-	-	-	-
Metilclorpirifos	174	-	-	-	10700
Metilclorpirifos	177	-	2	-	-
Propacloro	272	59	-	-	-
Propacloro	193	-	-	-	-
Propacloro	273	-	2	-	-
Trifluralina	32	-	-	-	-
Trifluralina <sup>(d)</sup>	51	145	-	-	-

<sup>(a)</sup> foto-oxidación a bajo NO<sub>x</sub>, HCHO (235,8 ppbV) como generador de radicales OH, di-n-butil-eter por trazador de radicales OH (1:1).

<sup>(b)</sup> fotólisis, ciclohexano como sumidero de radicales OH (exceso 1:10000).

<sup>(c)</sup> fotólisis, ciclohexano (93 ppbV) por trazador de radicales OH (1:1).

<sup>(d)</sup> oxidación en ausencia de NO<sub>x</sub> y en oscuridad, ozono (145 ppbV) y TME (261,2 ppbV) como generadores de radicales OH.

### **III.3. EXPERIMENTOS DE MONITORIZACIÓN AMBIENTAL**

#### **III.3.1 INSTRUMENTACIÓN PARA EL MUESTREO**

Los sistemas de muestreo empleados para la captación de muestras ambientales fueron:

- un impactador de partículas PM10 para filtros de 47 mm de diámetro, modelo CP4S suministrado por Dekati (Tampere, Finlandia) combinado con una bomba de vacío modelo ME8 suministrados por Vacuubrand (Wertheim, Alemania).

- un muestreador de alto volumen, modelo CAV-A y cabezal de filtros PM10 o PM2.5 suministrados por MCV (Barcelona, España) para filtros de 150 mm de diámetro.

En ambos casos, el flujo de muestreo fue  $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  y el tiempo de muestreo fue de 24 h.

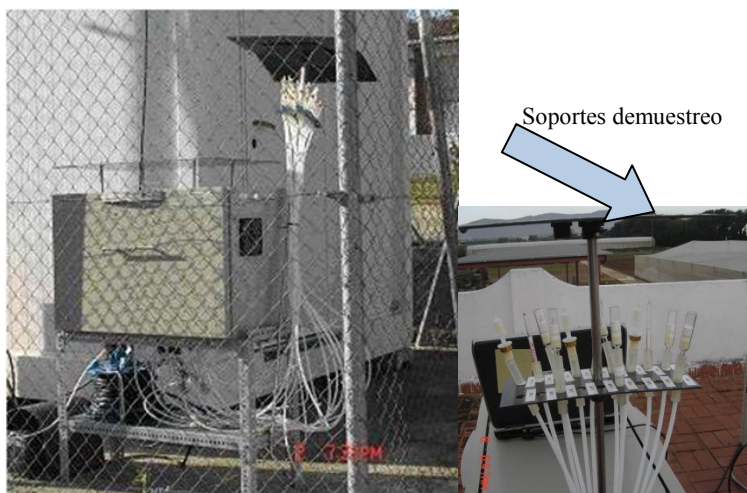
#### **III.3.2 DESARROLLO DE UN AUTOMUESTREADOR**

Dentro del marco de esta tesis se ha diseñado y puesto a punto un sistema auto-muestreador, en colaboración con la unidad electrónica de la Fundación CEAM. Está constituido por un soporte electrónico-hidráulico y por un sistema de captura químico (Figura 16).

El prototipo – con conexión a red eléctrica - ha sido probado satisfactoriamente en la cámara de simulación atmosférica y en campañas de campo en diferentes localizaciones rurales y urbanas. El procedimiento de funcionamiento se describe brevemente a continuación. Una bomba de vacío permite alcanzar el caudal total ( $10 \text{ L min}^{-1}$ ) necesario para las diferentes líneas de muestreo (de  $1$  o  $2 \text{ L min}^{-1}$ , según el contaminante a muestrear), cuyo paso de aire se regula por electroválvulas conectadas en paralelo. Cada línea de muestreo permite la recogida por triplicado o duplicado de contaminantes pertenecientes a una familia de compuestos y cada válvula a un periodo temporal de medida. Esto permite el muestreo simultáneo de varias familias de contaminantes y por periodos programables de tiempo (entre 4h – 48h). Para el correcto funcionamiento de la bomba y las válvulas, se utiliza una controladora conectada a un registrador de datos que almacena información sobre los flujos de aire

(capacidad para recoger más de 10000 datos que corresponden a 10 días en continuo). Estos datos son necesarios para garantizar el cumplimiento de normas y la obtención de los resultados finales de calidad.

a)



b)



**Figura 16. Sistema automuestreador desarrollado: a) imagen exterior, b) imagen interior.**

### III.3.3 EMISIONES PRODUCIDAS POR MOTORES DIESEL

#### III.3.3.1 DESCRIPCIÓN DE LOS MOTORES DIESEL

Dos modelos de motores diésel de baja potencia fueron seleccionados como representantes de los vehículos europeos actuales.

El motor diésel suministrado por **Renault** (Boulogne-BillancourtCedex, Francia), fue un modelo DTI 19,1, perteneciente al Dept. Motores de la UPV. Se recogió el material particulado a la salida del tubo de escape empleando como combustible, diferentes tipos de diésel y un combustible biodiésel. El motor fue montado en un banco de pruebas equipado con la instrumentación necesaria para realizar un control preciso y reproducible de las condiciones. Se incluyen en esta celda de ensayo: dispositivos de medición y sensores para controlar los parámetros de trabajo principales (carga, velocidad, régimen térmico) y para medir el consumo, temperatura, presión, aire, relación aire-combustible y eficiencia.

El motor diésel suministrado por **Ford Company** (Dearborn MI, EE.UU) fue un modelo de 90 CV A Stage 3, sistema de combustible Delphi, turbo de geometría fija TransitConnect. Se empleó para comprobar las diferencias en las emisiones de acuerdo con los regímenes de funcionamiento del motor. El motor se instaló en un banco de pruebas, modelo MP 100 S construido por Weinlich Steuerungen (Reilingen, Alemania). El banco de prueba consiste en una unidad de frenado y medición que contiene los dispositivos para la medición de la velocidad y la potencia, una balanza para pesar el depósito de combustible, una turbina para medir el aire aspirado, varios termopares para medir la temperatura del aire, del agua y del aceite, y sensores para obtener la humedad relativa. Para evitar daños en el motor, el sistema fue regulado para operar con la temperatura del agua y del aceite a menos de 100 °C. La unidad de control se conectó a un ordenador en el que todos los datos se envían cada 0,25 segundos. En este equipo se instaló un programa de control creado por la Fundación CEAM en Lab View (National Instruments Corporation, Austin, EEUU). Se utilizó un analizador de gases Mexa 7170D suministrado por Horiba (Kyoto, Japón) para medir las concentraciones de compuestos gaseosos a la salida del tubo de escape.

### III.3.3.2 GENERACIÓN DE PARTÍCULAS DIESEL

#### *Muestreo de partículas de diferentes tipos de combustibles diésel.*

Tres combustibles sintéticos con un contenido de hidrocarburos aromáticos del 5%, 15% o 25% y un biodiésel (éster metílico de aceite de colza), suministrados por Haltermann (The Dow Chemical, Hamburgo, Alemania), fueron seleccionados como representativos de las reformulaciones actuales del combustible diésel (Tabla 11).

*Tabla 11. Características de los combustibles evaluados.*

	<b>Diésel 5% aromáticos</b>	<b>Diésel 15% aromáticos</b>	<b>Diésel 25% aromáticos</b>	<b>Biodiésel</b>
Densidad a 15°C (Kg m <sup>-3</sup> )	819	828	822	838
Punto destilación 95% (°C)	318	311	317	341
Punto Flash (°C)	79	85	77	78
Partículas recogidas a 250°C (%V)	63	48	55	39
Partículas recogidas a 370°C (%V)	99	98	98	99
Partículas recogidas a 350°C (%V)	99	98	98	99
Azufre (% masa)	0,004	0,004	0,005	0,003
<b><i>Comp. aromáticos residuales</i></b>				
Benzeno (ppm)	<4	<4	<4	<4
Tolueno (ppm)	8	7	9	4
Etilbenzeno (ppm)	7	6	7	8
p-Xileno (ppm)	<4	<4	6	<4
m-Xileno (ppm)	10	12	10	8
o-Xileno (ppm)	8	12	10	<4

Las condiciones del motor durante la recolección de las partículas fueron: velocidad de 2000 rpm, 3 bares de presión media efectiva, temperatura del combustible de 26-30 °C, consumo específico de combustible de 0,8-0,9 g s<sup>-1</sup>, la masa de aire de 71,5-86 kg h<sup>-1</sup>, carga del 25% y la fuerza de 44-51 Nm. Para cada combustible diésel, las partículas generadas fueron muestreadas por un sistema de recogida de partículas compuesto por una ciclona y un soporte para filtros. El tamaño de corte de la ciclona fue de 10 µm, eliminando artefactos posibles originados por los filtros de fibra de vidrio que se usaron para recoger las partículas. Las condiciones de la sonda de toma de muestras fueron una relación de dilución de 3,3 y enfriando a 22 °C con aire filtrado para evitar procesos de condensación y 180 segundos de tiempo de muestreo.

La Figura 17 muestra toda la instrumentación utilizada para recoger las emisiones de los motores.

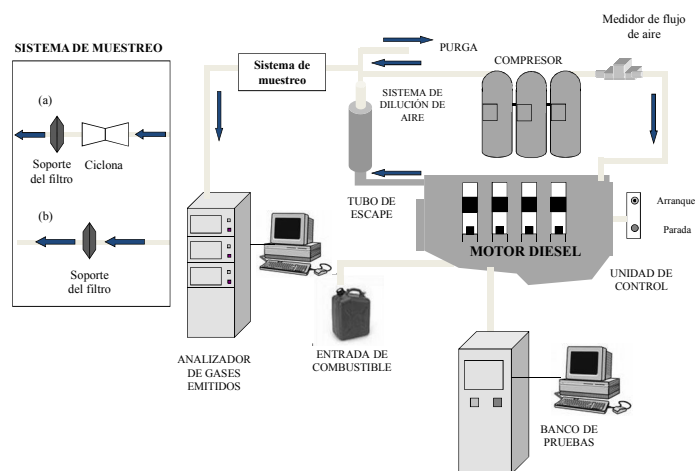


Figura 17. Diagrama del sistema de generación de emisiones de motores diésel.

La morfología de la superficie del material particulado recogido en la emisión de tubos de escape fue investigada por microscopía electrónica de barrido con espectrómetro de rayos X. Se analizaron 86 imágenes de las partículas, con niveles de aumento de 750 a 7000. El resultado del espectrómetro permitió la identificación de parte de la muestra que correspondía a hollín, demostrando la ausencia de artefactos por partículas grandes.

**Muestreo de las emisiones de escape a diferentes condiciones de funcionamiento del motor.** Para estudiar el efecto de las diferentes condiciones de funcionamiento del motor sobre la composición de las emisiones de escape, se empleó un motor Ford, véase la Figura 17 (inserto b). Se chequearon varios ciclos de operatividad de los motores: arranque frío, ralentí, aceleración y estado estacionario.

- El arranque frío a  $298 \pm 5$  K se define como puesta en marcha del motor sin un período de calentamiento y apagarlo unos segundos después.

- Durante el ralentí, el parámetro de velocidad del motor fue de alrededor de  $900 \pm 10$  rpm, sin carga, y temperaturas del agua, del motor, del aire y del aceite estables.

- El ciclo aceleración consistió en aumentar la velocidad de 2000 rpm a 2500 rpm en un intervalo de 2 a 9 veces y, a continuación inmediatamente regresar a 2000 rpm

- Un motor se considera que está en condiciones de estado estacionario cuando el parámetro de velocidad es de 2000 rpm, y la carga es constante durante toda la prueba. La Tabla 12 muestra las condiciones del motor diésel.

Un combustible sintetizado con composición química similar al diésel estándar comercial, fue seleccionado para los estudios sobre el efecto de las condiciones de funcionamiento del motor (diferentes regímenes o ciclos operativos del motor). Las partículas se recogieron directamente en filtros de fibra de vidrio desde la parte caliente del tubo de escape. La relación de dilución aire empleado fue de 17,8.

El muestreo se llevó a cabo sólo después de que el motor alcanzara una temperatura constante de funcionamiento. Las emisiones de escape se recogieron durante un período de tiempo que varía de 2 - 30 minutos a  $7,7 \text{ L min}^{-1}$ . Los filtros se colocaron en un desecador durante 24 h. Después de eso, los filtros se pesaron para obtener la concentración másica y se almacenaron a  $-4 \text{ }^\circ\text{C}$  para su posterior análisis de la composición química.



Tabla 12. Condiciones operativas del motor diésel ensayadas.

Código	Condiciones del motor	Tiempo Inyección (s)	Velocidad (rpm)	Fuerza (Nm)	Consumo		T Agua (°C)	T Aceite (°C)	T Aire (°C)
					Consumo total (g)	Consumo específico (g min <sup>-1</sup> )			
I.1	Estado estacionario	240	2006	65	240	60	93	101	39
I.2	Estado estacionario	180	2012	61	173	58	92	100	38
I.3	Estado estacionario	210	2000	63	200	59	91	97	34
I.4	Estado estacionario	255	2000	61	250	58	91	100	38
II.1 <sup>(*)</sup>	Arranque	5 veces	-	-	-	-	-	-	-
II.2 <sup>(*)</sup>	Arranque	3 veces	-	-	-	-	-	-	-
II.3	Ralentí	660	900	36	200	57	92	70	27
II.4	Ralentí	480	900	56	240	60	93	91	30
II.5	Ralentí	360	900	63	360	60	94	94	33
II.6	Ralentí	360	900	63	370	62	95	95	31
II.7	Ralentí	720	900	51	360	60	95	94	33
II.8	Ralentí	240	900	29	120	51	93	64	21
III.1	Estado estacionario	720	1946	56	150	52	94	101	42
III.2	Estado estacionario	360	2000	64	180	60	93	100	40
III.3	Estado estacionario	240	2000	65	240	61	93	100	37
III.4	Aceleración	180	2000	70	190	62	91	96	32
III.5	Aceleración	240	2000	66	250	61	91	98	34
III.6	Aceleración	225	2000	67	250	63	89	93	33
III.7	Aceleración	165	2000	75	190	68	90	94	34

<sup>(\*)</sup> Experimentos acumulados

Motor Ford 90 CIV A Stage 3, desviación estándar relativa < 5%

### III.3.3.3 ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS EMISIONES

*Análisis de la fase gaseosa.* Las emisiones del motor Ford diésel se determinaron con un analizador de gases, utilizando diferentes detectores. El monóxido de carbono fue detectado por un detector de infrarrojos no dispersivos (NDIR), Modelo AIA-721A, con un rango de 0-250 mg L<sup>-1</sup>. Los óxidos de nitrógeno se midieron mediante un analizador de quimioluminiscencia H-CLD, modelo CLA-720mA, en el intervalo de 0-1000 mg L<sup>-1</sup>. Los hidrocarburos totales se determinaron con un detector de ionización de llama, modelo FIA-721HA, en el intervalo de 0-1000 mg L<sup>-1</sup>. El dióxido de carbono se determinó mediante un monitor modelo de AFP-722 en el intervalo de 0-10% vol. con un detector NDIR. El oxígeno se midió mediante un detector magneto-neumático (modelo MPA-720), en el intervalo de 0-25% vol.

*Análisis de la fase particulada.* Para analizar el contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos, se tomaron muestras directamente a la salida del tubo de escape con filtros de fibra de vidrio. Para el hollín generado en el motor de Renault, se recogieron 10 mg de partículas sobre filtros de fibra de vidrio. Para cuantificar, se empleó la mezcla certificada estándar de 10 ng L<sup>-1</sup>.

### III.3.4 MUESTREO AMBIENTAL: HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Las muestras ambientales para el análisis de compuestos PAH se obtuvieron utilizando un impactador de partículas con un cabezal PM10. La localización de los sistemas de muestreo se situó en Paterna, Valencia (0° 27' 42,34'' Oeste, 39° 33' 04,96'' Norte; emplazamiento semi-urbano) y en Valencia (0° 22' 10'' Oeste, 39° 29' 46'' Norte; emplazamiento urbano).

Para el procedimiento del método de Youden se analizaron fracciones de 1/8, 1/4 y 1/2 del filtro muestreado durante 24 horas, (05/07/05- 06/07/05). Se añadieron diferentes cantidades (0, 50, 100 y 150µL) de 1 µL mL<sup>-1</sup> de la mezcla certificada.

Para estimar las interferencias de otros contaminantes en la determinación de compuestos PAH, se añadieron 450 $\mu$ L de la mezcla certificada de 1 $\mu$ L mL<sup>-1</sup> en ciclohexano a un filtro muestreado durante 24 horas, (08/06/05- 09/06/05) y se estudió su recuperación.

### **III.3.5 MUESTREO AMBIENTAL: COMPUESTOS MULTIOXIGENADOS**

Las muestras ambientales para el análisis de compuestos multi-oxigenados se obtuvieron utilizando un impactador de partículas de alto volumen con cabezal para PM<sub>2.5</sub>. Para la serie temporal realizada durante el 2010 los sistemas de muestreos se situaron en Alicante (0° 30' 24'' Oeste, 38° 20' 25'' Norte; emplazamiento semi-urbano), en, Valencia (0° 22' 10'' Oeste, 39° 29' 46'' Norte; emplazamiento urbano) y en Castellón (0° 03' 54'' Oeste, 39° 59' 45'' Norte; emplazamiento semi-urbano e industrial).

### **III.3.6 MUESTREO AMBIENTAL: PLAGUICIDAS**

Se utilizó un muestreador de alto volumen con cabezal PM<sub>10</sub> y el muestreador automático desarrollado en esta tesis. Las muestras de campo en emplazamientos rurales y agrícolas fueron recolectadas mensualmente en filtros de fibra de vidrio (30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) y en cartuchos XAD-2 y XAD-4 (a 1 L min<sup>-1</sup>) durante 24 horas a 1m sobre el nivel del suelo. Los sitios de muestreo se ubicaron en España: Morella (40° 37'8,39"Norte, 0° 5' 51,84" Oeste), Benicarló (40°24'45,59"Norte, 0° 24' 13,07" Este), Villar del Arzobispo (39° 43'35,86"Norte, 0° 49' 38,65" Oeste) y Benifaió (39° 17'10,19"Norte, 0 ° 26' 1,14" Oeste). Además, para evaluar posibles errores sistemáticos asociados con interferencias de la matriz, se realizó un estudio de adición de patrón, añadiendo 0, 50, 100 y 150  $\mu$ L de mezcla de pesticidas de 5 mg L<sup>-1</sup> a porciones de las muestras rurales.

### III.4. DESARROLLO DE MÉTODOS DE ANÁLISIS

#### III.4.1 REACTIVOS GENERALES

Los reactivos genéricos utilizados fueron: 1-fenildodecano, suministrado por Fluka Chemie GmbH (Steinheim, Alemania) y utilizado como patrón interno de cromatografía gaseosa-, gel de sílice C60, suministrado por Scharlab Chemie SA (Barcelona, España) y utilizado como empaquetamiento para las etapas de fraccionamiento en columna y disolventes de pureza superior al 99 % (acetato de etilo, acetona, acetonitrilo, benceno, ciclohexano, diclorometano, hexano, isooctano, metanol y tolueno) suministrados por Scharlab.

#### III.4.2 INSTRUMENTACIÓN

En las fases de extracción y concentración de las muestras se emplearon: varios sistemas de baño por ultrasonidos, varios sistemas rotavapor, un colector de fracciones modelo CF-1 suministrado por Spectra/Chrom (Houston, TX, EE.UU), un sistema de secado mediante corriente de nitrógeno y un sistema concentrador en vacío Speed Vac Svant (Thermo Fisher Scientific Co., Waltham, MA, EE.UU). Finalmente, para las pesadas de los filtros se empleó una micro-balanza modelo MC21S suministrados por Sartorius.

Además, en el desarrollo de esta tesis se emplearon dos sistemas cromatógrafo de gases – espectrómetro de masas. Se utilizó un cromatógrafo de gases 5890 Series II Plus acoplado a un espectrómetro de masas Hewlett-Packard 5989 (Hewlett-Packard Co. Wilmington, DE, EE.UU). Todos los análisis se llevaron a cabo con una columna HP-5MS de 30 mm de diámetro x 0,25 mm x 0,25 µm película (composición 5% Ph Me siloxano) suministrados por J &W (Albany, NY, EE.UU). Posteriormente, se utilizó el nuevo sistema TRACE-DSQ II con una columna RTX-5MS de 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm suministrado por Thermo Fisher Scientific Co. (Figura 18).



*Figura 18. Sistema TRACE-DSQ II.*

### III.4.3 DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

#### III.4.3.1 REACTIVOS

La cuantificación y los estudios de recuperación se basaron en una mezcla estándar certificada de  $10 \text{ ng L}^{-1}$  en ciclohexano. Esta mezcla estándar de certificación PAH-Mix 9 fue proporcionada por el Dr. Ehrenstorfer, materiales de referencia (ref. 20950900CY GmbH, Augsburg, Alemania). La composición de la mezcla es naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, benzo(g,h,i)perileno y dibenzo(a,h)antraceno. El patrón interno, para la optimización del proceso de análisis fue el d8-naftaleno, también proporcionado por el Dr. Ehrenstorfer (ref. 20905100CY).

#### III.4.3.2 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

La extracción mediante baño de ultrasonidos se realizó dos veces con 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durante 15 minutos cada vez. El extracto se concentró con el rotavapor ( $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v = 180 \text{ rpm}$ ) durante 20 minutos, evitando la sequedad total. A continuación, el extracto se disolvió en 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se fraccionaron los compuestos presentes en las muestras empleando cromatografía en columna. La columna de vidrio Pyrex (15 m (largo) x 5 mm (ID)) se rellena con 1,5 g de gel de sílice C60 y lana de vidrio colocada en su parte inferior. Se introdujeron 10 mL de

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro en la columna y se hicieron pasar a través de ella para alcanzar un correcto acondicionamiento. A continuación, se añadieron 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se recogieron 5 alícuotas de 1,4 mL (tomadas a 0,9 mL min<sup>-1</sup>), recogido empleando un colector de fracciones automático. Cada alícuota se secó bajo una corriente suave de N<sub>2</sub> o con el sistema SpeedVac. Los extractos se disolvieron en 150 µL de ciclohexano.

### III.4.3.3 MÉTODO CROMATOGRÁFICO

El cromatógrafo de gases se programa a 90 °C durante 1 minuto, luego se programa una rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar 120 °C, posteriormente se programa a 4 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar 280 °C y finalmente se mantiene a 280 °C durante 10 min. El tiempo total del cromatograma es de 54 min. La temperatura del inyector es de 280 °C y la temperatura de la línea de transferencia del cromatógrafo al detector es de 300 °C. Las muestras se inyectaron en el *modo splitless* (t = 0,75 min), usando helio como gas portador con un flujo total de 50 mL min<sup>-1</sup> y un flujo en columna de 1 mL min<sup>-1</sup>. Se inyecta 1 µL al sistema GC-MS.

El espectrómetro de masas se utiliza en modo IE a 70 eV. Para el análisis cualitativo se utiliza el *modo scan*, con el detector en un rango de m/z de 50 a 650. Para el análisis cuantitativo se utiliza el *modo sim*. La temperatura de la fuente de iones es de 200 °C y la temperatura del cuadrupolo es de 100 °C. Otras condiciones de detector es trabajar con 5 min de espera para el disolvente. El procedimiento consiste en inyectar cada muestra en el *modo scan*. Una vez identificados los compuestos PAH, se adaptan las condiciones del espectrofotómetro de masas para modificar de las ventanas de tiempo de retención en el *modo sim*, incluyendo los fragmentos más característicos.

## III.4.4 DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS MULTI-OXIGENADOS

### III.4.4.1 REACTIVOS

Los reactivos de derivatización empleados fueron BSTFA, MSTFA, suministrado por Lancaster (Inglaterra) y PFBHA, suministrado por Sigma Aldrich. Los agentes de sililación se combinaron con TMCS empleado como catalizador y suministrado por Fluka. Los patrones empleados para la optimización de la metodología y cuantificación en las aplicaciones medioambientales (cámaras de simulación y muestras de

campo) fueron: 10 alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> alifáticos y aromáticos, 5 C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> nitrofenoles, 32 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> aldehídos e hidroxialdehídos alifáticos y aromáticos y 47 C<sub>2</sub>-C<sub>32</sub> ácidos carboxílicos alifáticos, aromáticos de cadena corta y larga. Todos ellos fueron suministrados por Sigma Aldrich.

#### III.4.4.2 ESTUDIO DE DERIVATIZACIÓN

Se realizaron diseños factoriales completos para estudiar el efecto de los parámetros de sililación, incluyendo la selección del reactivo de derivatización, los niveles de concentración, el uso o no de catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción. En este conjunto de experimentos, se investigaron diferentes condiciones: concentración de catalizador en el rango 0% - 10%, el exceso de reactivo que varió en el rango de 1:2 - 1:150, la temperatura (40-100 °C) y el tiempo de reacción, durante un intervalo de 1 h - 5 h. Las disoluciones patrón se prepararon en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (1:1) en un intervalo de concentración de 0,5 a 20 mg L<sup>-1</sup>. También se analizaron muestras control blanco y dopadas para garantizar un nivel de calidad satisfactorio.

#### III.4.4.3 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

La mitad del filtro se extrajo con 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (1:1) y se coloca 30 min en el baño de ultrasonidos. La disolución del extracto se centrifugó a 2000 rpm durante 20 min, concentrándose el sobrenadante en una corriente de nitrógeno o empleando el sistema SpeedVac hasta alcanzar sequedad y se disolvió en 1,5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (1:1).

El extracto se dividió en tres porciones iguales y cada una se llevó a sequedad. Después de esto, los reactivos que se añadieron fueron: 0,5 mL de CH<sub>3</sub>CN, 150 μL de disolución PFBHA de 1000 mg L<sup>-1</sup> en CH<sub>3</sub>CN y 50 μl de una disolución de 4-fluorobenzaldehído en CH<sub>3</sub>CN (5 mg L<sup>-1</sup>) como estándar interno de la derivatización del grupo carbonilo. Esta mezcla se dejó en la oscuridad a temperatura ambiente durante 24 horas, después se secó. Se disolvió entonces en 145 μL de disolución MSTFA (1:150 en hexano) y en 5 μL de una disolución de ácido clorosuccínico en la mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (1:1) (5 mg L<sup>-1</sup>) como estándar interno de la derivatización del grupo hidroxilo, se calentó a 90 °C durante 1 h.

#### III.4.4.4 MÉTODO CROMATOGRÁFICO

El cromatógrafo se programó a 60 °C durante 1 min, seguido de un programa de rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar 250 °C, posteriormente se programa a 5 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar 280 °C y se mantiene a 280 °C durante 10 min. La temperatura del inyector fue de 280 °C y la temperatura de la línea de transferencia fue de 300 °C. Las muestras se inyectaron en *modo split* (1:20) a través de un inyector automático, utilizando el flujo de la columna de helio de 1 mL min<sup>-1</sup>. El voltaje trabajando en modo impacto electrónico fue de 70 eV, mientras que, en el modo de ionización química fue de 120 eV (con un flujo de CH<sub>4</sub> de 1,3 L min<sup>-1</sup>). Se trabajó en el *modo scan* (m/z 50 - 650) con la temperatura de la fuente de iones a 200 °C y la temperatura del cuadrupolo a 100 °C.

#### III.4.5 DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS

##### III.4.5.1 REACTIVOS

La mezcla de los dieciséis plaguicidas en estudio consistió en propacloro, etalfluralina, trifluralina, benfluralina y lindano suministrados por Sigma-Aldrich, y metilelorpirifos, propanil, malatión, clorpirifos, fentión, clorfenvinfos, metidatión, buprofezin, tebuconazol, piriproxifeno y bitertanol suministrados por Riedel-de Haen (Hanover, Alemania) (ver estructuras en la sección 4 del capítulo IV Resultados y Discusiones).

##### III.4.5.2 OPTIMIZACIÓN DEL PROTOCOLO DE ANÁLISIS

Se prepararon varias mezclas de plaguicidas (0,05 a 20 mg L<sup>-1</sup>) para la optimización de las condiciones cromatográficas. La reproducibilidad intra-día e inter-día se estudió mediante la inyección de una mezcla de pesticidas (5 mg L<sup>-1</sup>) en el mismo día (10 inyecciones) y en días diferentes (total de 10 días), respectivamente. Se realizó un diseño factorial completo para estudiar el efecto del muestreo sobre diferentes tipos filtros, sobre diferentes cartuchos de fase sólida y la extracción con disolvente orgánico en las recuperaciones de los analitos. El muestreo se realizó en filtros de fibra de cuarzo y de fibra de vidrio, y en cartuchos XAD-2, XAD-4, Florisil y Orbo-49P. Los disolventes de elución ensayados fueron: acetato de etilo, isooctano, diclorometano, una mezcla de hexano: acetona (1:1) y metanol. Los experimentos se llevaron a cabo



por triplicado, mediante adición con 150  $\mu\text{L}$  de mezcla estándar ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Por otra parte, para la extracción asistida por ultrasonidos, se evaluaron otros parámetros como el volumen de disolvente (10-40 ml), el número de ciclos (1-4) y el tiempo en el baño ultrasónico (5-40 min). La estabilidad de los plaguicidas almacenados en los filtros y cartuchos de fase sólida se estableció mediante el análisis de muestras dopadas, analizadas inmediatamente o después de 1-14 días a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1-30 días a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, aire limpio procedente del sistema de purificación se bombeó a través de muestras dopadas con 150  $\mu\text{L}$  de 2,5 y  $5 \text{ mg L}^{-1}$  para la optimización de los caudales de muestreo. El volumen de aire total fue entre  $360 - 1080 \text{ m}^3$  para los filtros ( $15-45 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) y  $0,7$  a  $4,3 \text{ m}^3$  para cartuchos de fase sólida ( $0,5-3 \text{ L min}^{-1}$ ). También se utilizaron muestras de aire limpio para la determinación de los límites de detección.

#### III.4.5.3 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

Las muestras (filtros y cartuchos de fase sólida) se extrajeron mediante baño de ultrasonidos dos veces con 10 mL de isooctano durante 10 minutos cada vez. El extracto se concentró en un rotavapor ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 180 rpm) durante 5 min o empleando el sistema SpeedVac evitando la sequedad total. A continuación, el extracto se disolvió en 1 mL de isooctano y se secó bajo una corriente suave de  $\text{N}_2$  o sistema SpeedVac. Finalmente, el extracto se disolvió en 150  $\mu\text{L}$  de 1-fenildodecano de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  en isooctano.

#### III.4.5.4 MÉTODO CROMATOGRÁFICO

El cromatógrafo se programó a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 minuto, rampa de temperatura de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ , rampa de temperatura a  $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , rampa de temperatura a  $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta alcanzar  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  y, finalmente, se mantuvo a  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 min. La temperatura del inyector fue de  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  y la temperatura de la línea de transferencia fue de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las muestras se inyectaron en *modo splitless* ( $t = 0.75\text{s}$ ), utilizando un flujo de gas portador helio de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . El voltaje trabajando en modo impacto electrónico fue de 70 eV. Se trabajó en el *modo scan* ( $m/z$  50 - 650) con la temperatura de la fuente de iones a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y la temperatura del cuadrupolo a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . La cuantificación se realizó mediante la extracción del pico base de cada plaguicida. También se realizaron varios ensayos para seleccionar las condiciones de *split* (1:20), *splitless* y entre el *modo scan* o *sim*.



## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---



## SECCIÓN IV.1

### DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MATERIAL PARTICULADO

*En este capítulo se exponen los resultados y discusión del estudio realizado para mejorar la caracterización de compuestos hidrocarburos aromáticos policíclicos. Ha consistido en el desarrollo de un método analítico que permite mejorar la caracterización de los compuestos PAHs presentes en el material particulado atmosférico y su aplicación en muestras ambientales recogidas en localizaciones urbanas y semi-urbanas. Posteriormente, se ha estudiado la presencia de dichos compuestos en el material particulado procedente de emisiones directas de motores ligeros diésel, utilizando distintas formulaciones de combustibles y un biodiésel, y operando en diferentes condiciones de trabajo de los motores.*

*Relevancia atmosférica: sección I.5.1*

*Muestreo: secciones III.3.3 y III.3.4*

*Desarrollo metodología: sección III.4.3*

### IV.1.1 DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

La determinación de los PAHs, debido a su baja concentración en el material particulado atmosférico y su relativa baja volatilidad, se basó en un método GC-MS directo tras su recogida mediante muestreo activo (filtros) y una etapa de tratamiento de muestra.

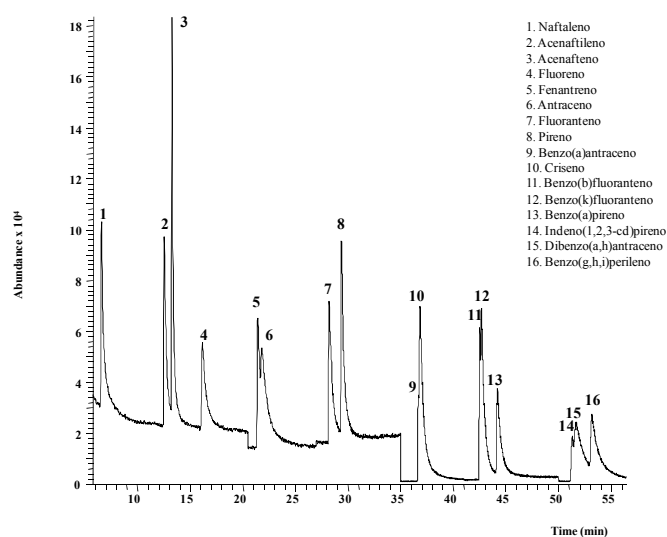
#### IV.1.1.1 OPTIMIZACIÓN DEL ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

La puesta a punto del método de separación cromatográfica mediante GC-MS, se realizó utilizando una mezcla de patrones certificada (Mix-9) que contenía los 16 compuestos PAHs más relevantes seleccionados por la organización medioambiental estadounidense EPA. Hay que resaltar que desde principios del 2013, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno y dibenzo(a,h)antraceno se han unido al benzo(a)pireno al listado de especies contaminantes legisladas en la directiva española RD 102-2011 y por tanto, que su concentración debe ser determinada dentro de los programas de control de calidad del aire. La Tabla 13 resume las variables optimizadas, los rangos ensayados y el valor óptimo.

*Tabla 13. Variables optimizadas en el análisis cromatográfico de PAHs.*

Parámetros	Rango de Estudio	Óptimo
<i>Tipo de columna</i>	DB5-MS- DB-624	DB5-MS de bajo sangrado
<i>Temperatura del inyector</i>	230 – 280 °C	280 °C
<i>Volumen de inyección</i>	1 – 5 µL	1 µL
<i>Modo de inyección</i>	Splitless: 0,5 – 1,5 s Split ratio: 1:50 – 1:10	Splitless 0,75s Split 1:20
<i>Modo flujo en columna</i>	Flujo constante – Presión constante	Flujo Constante
<i>Flujo de He en columna</i>	1 – 5 mL min <sup>-1</sup>	1 L min <sup>-1</sup>
<i>Temperatura interfase</i>	250 – 300 °C	300 °C
<i>Modo de detección</i>	scan	Barrido
	sim	Monitorización
<i>Programación del horno</i>	Etapas (1-6)	90 °C durante 1 min
	Temperaturas (80 – 300 °C)	10 °C min <sup>-1</sup> hasta 120 °C
	Rampas (2 - 15 °C min <sup>-1</sup> )	4 °C min <sup>-1</sup> hasta 280 °C
		280 °C durante 10 min

El espectrómetro de masas en el *modo scan*, rango  $m/z$  50-350, permitió la detección tipo barrido (o screening) de cualquier PAH presente en las partículas. El *modo sim* permitió incrementar la selectividad del método porque solamente se seleccionaron aquellos fragmentos  $m/z$  de mayor intensidad de cada uno de los analitos. Las ventanas propuestas fueron 5-17 min,  $m/z$ : 128,152,154,166; 17-24,5 min,  $m/z$ : 178,190,202; 24,5-32,5 min,  $m/z$ : 202,214,226; 32,5-38 min,  $m/z$ : 228,240,252; 38-45 min,  $m/z$ : 252,264,276; y 45-56 min,  $m/z$ : 276,278,284,286,300. La Figura 19 muestra el cromatograma obtenido para la separación de la mezcla de patrones estándar con los PAHs prioritarios, en un tiempo inferior a una hora. Se trata de un método que permitió su determinación sin derivatización, siendo la resolución, sensibilidad y reproducibilidad alcanzadas excelentes.



**Figura 19. Cromatograma de la mezcla de patrones certificada en modo sim.**

La Tabla 14 muestra los parámetros analíticos de cada uno de los compuestos: linealidad, límite de detección, límite de cuantificación y reproducibilidad intra-día e inter-día. Los límites de detección y de cuantificación fueron bajos:  $(1,6 - 26,3) \times 10^{-5}$  ng y  $(5,2-87,6) \times 10^{-5}$  ng, respectivamente. Los límites fueron verificados preparando diluciones de la mezcla estándar certificada. Las señales mínimas que fueron discriminadas estadísticamente de la señal del fondo correspondieron con una concentración de  $(2 - 30) \times 10^{-5}$  ng.

Tabla 14. Figuras de mérito para los compuestos PAHs presentes en la mezcla estándar certificada. Análisis cromatográfico.

Compuesto	Blanco del GC-MS*				RSDintra		RSDinter		
	$(a \pm s_a) \cdot 10^5$	$(b \pm s_b) \cdot 10^5$	$r^2$	$s_{yx} \cdot 10^5$	S <sub>blanco</sub> (U.A)	LD $\times 10^{-5}$ (ng)	LC $\times 10^{-5}$ (ng)	(%)**	(%)**
Naftaleno	-4 ± 10	70 ± 2	0,997	17,6	80	3,5	11,5	23,8	5,2
Acenaftileno	-12 ± 9	60 ± 2	0,997	15,8	80	4,1	13,5	14,5	7,4
Acenafteno	-10 ± 9	58 ± 2	0,997	14,4	80	4,1	13,8	13,8	7,2
Fluoreno	-10 ± 7	38 ± 1	0,996	12,1	80	6,3	21,2	6,8	8,7
Fenantreno	-15 ± 9	46 ± 2	0,995	15,4	113	7,3	24,3	12,8	9,1
Antraceno	-16 ± 12	45 ± 2	0,992	19,5	113	7,5	25,0	7,8	6,9
Fluoranteno	-18 ± 11	46 ± 2	0,993	19,3	25	1,6	5,4	4,3	4,7
Pireno	-19 ± 12	48 ± 2	0,993	20,4	25	1,6	5,2	7,0	6,2
Benzo(a)antraceno	-12 ± 11	17 ± 2	0,952	18,9	58	10,1	33,6	5,3	17,8
Criseno	-17 ± 14	33 ± 3	0,977	24,3	58	5,3	17,7	7,2	21,9
Benzo(b)fluoranteno	-4 ± 4	7 ± 1	0,956	7,2	37	16,2	54,1	15,5	19,7
Benzo(k)fluoranteno	-11 ± 12	18 ± 2	0,953	19,5	37	6,2	20,6	18,6	2,5
Benzo(a)pireno	-5 ± 6	8 ± 1	0,942	9,5	37	14,3	47,7	4,1	7,3
Indeno(1,2,3-cd)pireno	-2 ± 2	3 ± 0	0,931	3,7	25	26,3	87,6	21,5	10,9
Dibenzo(a,h)antraceno	-4 ± 4	5 ± 1	0,908	7,4	25	15,6	52,0	1,8	30,8
Benzo(g,h,i)perileno	-3 ± 4	5 ± 1	0,933	6,2	25	15,7	52,2	5,7	1,2

\*Blanco: 1 µL ciclohexano puro(disolvente extractos). LD =  $3 \times S_{blanco}/b$ , LC =  $10 \times S_{blanco}/b$ 

\*\*n (replicados) = 3

a: ordenada en el origen; b: pendiente;  $r^2$ : coeficiente de correlación;  $s_{yx}$ : desviación; LD: límite de detección, LC: límite de cuantificación; RSD: desviación estándar relativa intra-día e inter-día.



#### IV.1.1.2 OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO DE MUESTRA

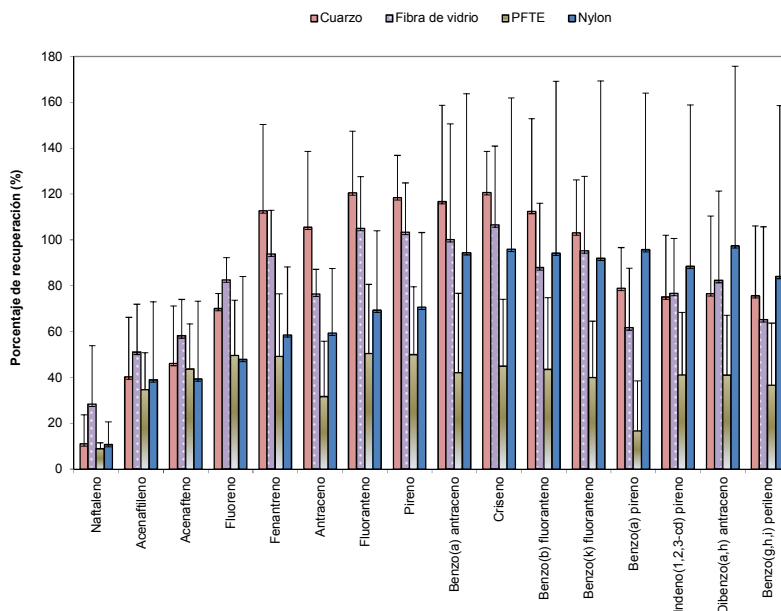
El tratamiento de la muestra que permite la determinación cromatográfica de los compuestos PAHs retenidos en filtros de muestreo es la tarea que consume más recursos de tiempo y de manipulación de todo el proceso analítico. Por ello, se ha desarrollado un procedimiento compatible con el sistema GC-MS, eficaz, fiable, barato y con un uso minimizado de disolventes. Las diversas etapas del procedimiento que se han optimizado son: la extracción, la concentración del extracto, el fraccionamiento y la concentración del fraccionado.

##### A) Extracción

La extracción ultrasónica fue seleccionada entre las técnicas descritas en la literatura para compuestos con similares propiedades físico-químicas, ya que reduce tanto el tiempo de extracción como los volúmenes de disolventes orgánicos necesarios.

El protocolo de extracción dependió de la *naturaleza del filtro* soporte que se utiliza para el muestreo del material particulado. Aunque se han propuesto diferentes tipos de filtros [56,71,74-79]. Por tanto, no se ha consensado un único tipo filtro para la determinación de los PAHs. Por tanto, se llevó a cabo un estudio de recuperaciones con diferentes filtros descritos como capaces de retener las partículas atmosféricas. El experimento se realizó mediante la adición, por triplicado, de diferentes cantidades de la mezcla patrón certificado, en filtros de cuarzo, fibra de vidrio, PTFE y nylon. Un diseño experimental multivariante permitió que un gran número de factores fuesen estudiados simultáneamente con un número relativamente reducido de experimentos y teniendo en cuenta los efectos de la interacción entre las variables [86]. El análisis estadístico de los resultados a nivel de confianza del 95%, expresados en porcentajes de recuperación (Figura 20), mostraron que existían diferencias significativas entre los diferentes tipos de filtro. El porcentaje de recuperación cuando se empleó filtro de PTFE fue el más bajo (<39%) de los soportes evaluados, mientras que el filtro de nylon presentó una alta irreproducibilidad ( $76 \pm 58\%$ ). Los resultados obtenidos para los filtros de cuarzo y filtros de fibra de vidrio fueron comparables.

No se observaron diferencias significativas respecto **la concentración o naturaleza** de los compuestos PAHs analizados, excepto para los compuestos PAH de menor peso molecular que presentaron un bajo porcentaje de recuperación en ambos soportes (11 - 58%).



**Figura 20.** Porcentajes de recuperación promedio de los compuestos PAH usando diferentes tipos de filtros (n=4).

También, se compararon diferentes mezclas de **disolventes** seleccionados de acuerdo a sus propiedades de solubilidad y utilizados previamente en la bibliografía [57,70-72,78,79,200-202]. Estos fueron tolueno, benceno, metanol, acetonitrilo, diclorometano y ciclohexano, además de varias mezclas. El tolueno presentó una recuperación bastante adecuada (~ 75%), aunque se observaron muchos picos inespecíficos, elevados tiempos de concentración en el rotavapor y, además, es peligroso para la salud. La mezcla de benceno-metanol originaron porcentajes de recuperación aceptables (~85%), sin embargo, el benceno está prohibido debido a su carácter cancerígeno. El acetonitrilo y sus mezclas con diclorometano presentaron porcentajes de recuperación bajos (12 - 70%). Las mezclas de diclorometano-ciclohexano mostraron bajos

porcentajes de recuperación (< 65%), pero pocos picos en el cromatograma del blanco. Finalmente, el diclorometano puro no generó picos residuales y los porcentaje de recuperación fue elevados (> 95%), a excepción de la extracción de los compuestos PAH de bajo peso molecular y en especial del naftaleno (sólo se recuperó el 25%). En este sentido, el análisis de este compuesto es especialmente problemático, puesto que presenta baja presión de vapor (11 Pa, 25 °C), y se han descrito elevadas pérdidas por volatilización durante la etapa de pre-tratamiento en diferentes procedimientos analíticos [203-205]. Además, su determinación en material particulado es menos crítica puesto que sólo aparece en pequeñas proporciones, estando mayoritariamente presente en la fase gaseosa. Por lo tanto, se seleccionó diclorometano puro como disolvente de la extracción.

Los **ciclos de extracción** - tiempo y volumen de disolvente - se optimizaron utilizando muestras fortificadas que se prepararon mediante la adición de la mezcla certificada de patrones en los filtros (150 µL de la disolución de 1 µg L<sup>-1</sup>). Se compararon dos protocolos de extracción: independiente y conjunto. El primero consistió en realizar la extracción ultrasónica tres veces con 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durante 15 minutos, y la recolección de cada fracción por separado. El segundo consistió en una única extracción con 45 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durante 45 min. Los porcentajes de recuperación fueron mejor para la extracción independiente. Además, se observó que la tercera extracción era innecesaria, puesto que correspondía a menos del 5%. Así, el protocolo optimizado fue extracción en dos ciclos con 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durante 15 minutos, recogiendo ambas fracciones de forma conjunta.

En resumen, se seleccionó la extracción mediante baño de ultrasonidos con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Aunque otras de las técnicas de extracción que requieren una etapa posterior de filtración [77,84], este paso fue innecesario después del método de extracción propuesto. El reducido tiempo de extracción y volumen de disolvente permite el procesado de varias muestras de forma simultánea.

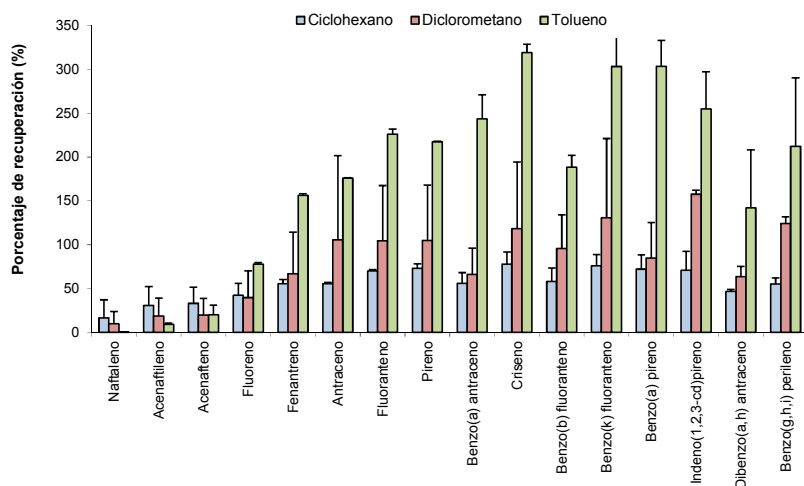
### B) Concentración de los extractos

Una vez se ha realizado la extracción, los analitos se encontraron en una concentración baja. De modo que se estudió la inclusión de una etapa de concentración mediante el uso del **rotavapor** dada la volatilidad del diclorometano (Teb. 40 °C). Sin embargo, este procedimiento podía implicar también la volatilización o pérdidas de los analitos en cuestión. Para estudiar los posibles efectos, se utilizó un patrón deuterado, d8-naftaleno, que origina un fragmento característico (m/z 136) y, en consecuencia, una correcta cuantificación. El hecho de ser un compuesto PAH de bajo peso molecular, y por tanto de delicado análisis por su volatilidad, permite que los resultados favorables sean fácilmente extrapolables para el resto de compuestos policíclicos.

Se analizaron con diferentes volúmenes finales y no se hallaron pérdidas por volatilización de los PAHs si el volumen final de concentración era superior a 500 µL.

El estudio del lavado de las paredes del rotavapor, que retenían parte de los PAHs extraídos, se centró en la elección del volumen y naturaleza del disolvente (tolueno, ciclohexano y diclorometano). Se observó que con un mililitro era suficiente estando los porcentajes de recuperación recogidos en la Figura 21. El tolueno presentó porcentajes erróneos de recuperación (hasta 319%) al generar varios picos residuales que interferían en los correspondientes de los analitos. El ciclohexano, recogió todos los compuestos pero en un porcentaje inferior al diclorometano. Por lo tanto, los resultados indicaron que el diclorometano permitía una adecuada recuperación (> 95%), con la excepción de los mencionados compuestos PAH de bajo peso molecular.

En conclusión, la eliminación del disolvente mediante rotavapor permitió alcanzar un factor de concentración de 30 veces sin pérdidas de los analitos en estudio.



**Figura 21.** Porcentajes de recuperación promedio de los compuestos PAH usando diferentes disolventes orgánicos en la etapa de lavado ( $n=4$ ).

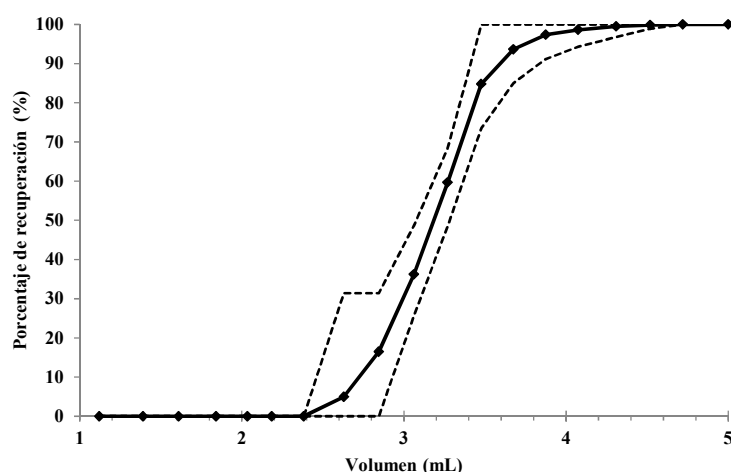
### C) Fraccionamiento

La separación de los PAHs de otras especies interferentes, tales como otros hidrocarburos y otros compuestos orgánicos apolares presentes en las muestras atmosféricas, es un paso crítico porque puede causar una errónea identificación y cuantificación. Varias técnicas pueden ser empleadas [77], pero la mayoría son complejas, caras, incluyen una etapa de filtración y pueden ser una importante fuente de errores, con un consumo de tiempo adicional. En este estudio, se empleó una **columna cromatográfica tipo gel de sílice** [56,57,70,79,200] porque es un sistema simple y selectivo. Como disolvente se eligió el diclorometano dada sus excelentes propiedades extractantes descritas en apartados anteriores.

En primer lugar, se estudió el pre-acondicionamiento de la columna. Se realizó la adición inicial de disolvente a través de la columna para aumentar la superficie disponible de interacción con el analito y eliminar cualquier residuo presente en el material de empaquetado [77]. Se concluyó que un volumen de 10 mL de diclorometano era suficiente para evitar cualquier impureza y asegurar una distribución homogénea en la capa de adsorción del disolvente en el gel de sílice.

El fraccionamiento se realizó con un sistema semi-automático que consta de un colector de fracciones adaptado a la columna. Este sistema

permitió recoger alícuotas con diferentes volúmenes, la modificación de los flujos y la programación de los diferentes tiempos. Un ejemplo de los **perfiles de elución** hasta un volumen total del 5 mL obtenidos con la mezcla patrón certificada de los 16 PAHs aparece en la Figura 22. Sin embargo, en las muestras ambientales pueden aparecer otros PAHs más apolares y de mayor peso molecular, por lo que la elución (eficiencia superior al 95 %) de todos los compuestos PAHs se aseguraba recogiendo las fracciones entre 2 y 7 mL. Este sistema de fraccionamiento proporcionó una reducción en el tiempo de tratamiento de muestra, sin pérdida de eficacia, sin errores y sin la necesidad de una etapa de filtración posterior.



*Figura 22. Perfiles de elución de los compuestos PAH (0,3 mL/fracción). Línea continua: media, línea discontinua: máximo-mínimo para los 16 compuestos prioritarios.*

#### D) Concentración de los extractos fraccionados

El extracto fraccionado se concentró mediante el empleo del **secado mediante corriente de nitrógeno**, que es un método ampliamente utilizado para la concentración de disoluciones [75-77,87]. Se utiliza un sistema diseñado dentro de esta tesis que permitió el secado de 6 muestras de forma simultánea. El tiempo de secado de cada una de las salidas para muestras del equipo fue un parámetro técnico

a determinar. Se realizó un test t para muestras apareadas y para un intervalo de confianza del 95%, concluyéndose que los tiempos de secado eran comparables. Los porcentajes de recuperación de los compuestos PAH presentes en el patrón certificado se evaluaron en función del tiempo de secado. Las pérdidas por volatilización sólo se observaron si el tiempo de secado era excesivo (mayor a 15 min) o el flujo de corriente de N<sub>2</sub> era elevado (mayor a 1 L min<sup>-1</sup>). Las mínimas pérdidas con un tiempo de secado bajo se alcanzaron para un flujo de 1 L min<sup>-1</sup> durante 10 min. Posteriormente se ha empleado el sistema Speed Vac (120 °C durante 5 min) que evita totalmente las pérdidas de los analitos por volatilización.

Finalmente, la **resuspensión de los extractos** se realizó con ciclohexano (volumen óptimo de 150 µL), previa a su determinación mediante el sistema GC-MS. Se seleccionó este disolvente por su capacidad de disolver los compuestos PAH y por ser el mismo en el que está preparada la mezcla de patrones certificada, evitando así errores en el proceso de calibración.

En la Tabla 15 se resumen las variables optimizadas, los rangos ensayados y el valor óptimo para cada una de las etapas del tratamiento de muestra.

**Tabla 15. Variables optimizadas para el tratamiento de muestra en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos.**

Etapa	Variable y rango de estudio	Óptimo
Muestreo	Filtro: Cuarzo, fibra de vidrio, PTFE y nylon	Cuarzo
Extracción	Disolvente: diclorometano, acetonitrilo, ciclohexano, tolueno, benceno, metanol y mezclas	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	Ciclos: 1-3 ciclos	2 ciclos
Concentración en rotavapor	Volumen: 15 mL - 45 mL, Tiempo: 15-60 min	15 mL
	Temperatura: 30 - 50 °C	45 min
Disolución extracto	Tiempo: 5 - 20 min	40 °C
	Disolvente: diclorometano, tolueno, ciclohexano	8 min
Fraccionamiento	Volumen: 50-500 µL	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	Acondicionamiento: 10 - 30 mL de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	150 µL
Concentración en corriente de N <sub>2</sub>	Rango de volumen: 0,2 - 10 mL	10 mL
	Flujo de N <sub>2</sub> : 0,1 L min <sup>-1</sup> - 1 L min <sup>-1</sup>	2-7 mL
	Tiempo: 5-20 min	0,5 mL min <sup>-1</sup>
		10 min

## IV.1.1.3 PARÁMETROS ANALÍTICOS DEL MÉTODO

La Tabla 16 muestra los parámetros analíticos tales como límite de detección, límite de cuantificación y reproducibilidad intra-día de cada uno de los compuestos PAH estudiados considerando el protocolo de análisis completo.

*Tabla 16. Figuras de mérito para los compuestos PAH presentes en la mezcla estándar certificada. Procedimiento completo.*

Compuesto	S <sub>blanco</sub> (U.A)	Blanco del procedimiento*		RSD <sub>intra</sub>
		LD×10 <sup>-5</sup> (ng)	LC×10 <sup>-5</sup> (ng)	(%)**
Naftaleno	548	(2,4)	(7,8)	(9,7)
Acenaftileno	548	2,8	9,2	6,6
Acenafteno	548	2,8	9,4	4,8
Fluoreno	548	4,3	14,4	7,8
Fenantreno	120	0,8	2,6	7,4
Antraceno	120	0,8	2,7	33,6
Fluoranteno	192	1,2	4,2	12,4
Pireno	192	1,2	4,0	15,6
Benzo(a)antraceno	44	0,8	2,5	2,2
Criseno	44	0,4	1,3	22,1
Benzo(b)fluoranteno	37	1,6	5,4	20,3
Benzo(k)fluoranteno	37	0,6	2,1	21,3
Benzo(a)pireno	37	1,4	4,7	22,0
Indeno(1,2,3-cd)pireno	19	2,0	6,8	20,0
Dibenzo(a,h)antraceno	19	1,2	4,1	40,3
Benzo(g,h,i)perileno	19	1,2	4,1	19,9

\* Blanco: filtro sin usar. LD =  $3 \times S_{\text{blanco}}/b$ ; LC =  $10 \times S_{\text{blanco}}/b$

\*\* n (replicados) = 3

Naftaleno: datos semi-cuantitativos

El naftaleno y sus derivados metilados son compuestos PAH de pequeño tamaño, y en consecuencia muy volátiles, por lo que están principalmente presentes en la fase gaseosa, motivo por el que en ocasiones su detección en las partículas ha sido considerada un artefacto de muestreo [205]. Por lo tanto, aunque la concentración del naftaleno en la fase particulada puede ser calculada a partir de las curvas de calibración corregidas por su factor de extracción, el método debe ser considerado como semi-cuantitativo para este analito cuando se realice el análisis de muestras ambientales.



Los límites de detección y límites de cuantificación se calcularon tras someter un filtro blanco al procedimiento de pre-tratamiento de muestra completo - extracción, concentración, fraccionamiento, secado y posterior inyección en el sistema GC-MS -.

Los límites de detección y los valores de desviación estándar relativa individuales para cada compuesto PAH son del mismo orden o mejores que los obtenidos en otros estudios [72,73,87,206]. De modo global se puede afirmar que el método propuesto mejora la determinación de los PAHs en el material particulado atmosférico [207].

#### IV.1.2 ANÁLISIS DE MUESTRAS AMBIENTALES

Previo a la utilización de la metodología propuesta en la determinación de compuestos PAHs presentes en partículas atmosféricas recogidas por muestreo activo se verificó la ausencia de saturación en los filtros.

##### A) Saturación

Para los niveles convencionales de compuestos PAH presentes en el material particulado atmosférico, no se observó ningún tipo de saturación o pérdida. No obstante, se propone utilizar la siguiente ecuación para corregir el volumen de muestreo en localizaciones donde los niveles de partículas sean muy elevados.

$$V_{\text{corregido}} = F \times t - \frac{1}{2} \times \frac{0,01642 m^{-1} t^{-1} \times m}{\Delta t} \times t^2 \quad [\text{ec.1}]$$

donde  $V$  el volumen en L;  $F$  el flujo en  $L \text{ min}^{-1}$ ,  $t$  el tiempo muestreado en min y  $m$  la masa del filtro en  $\mu\text{g}$

##### B) Estudio de interferencias

Para la validación de la metodología propuesta, diferentes estrategias se han empleado. El uso de la mezcla de patrones certificados y un compuesto policíclico deuterado ha proporcionado información sobre la exactitud de la metodología propuesta. La selectividad también se ha incrementado utilizando el *modo sim* del detector, puesto que se minimiza la respuesta de potenciales compuestos interferentes. No

obstante, las muestras ambientales de material particulado son complejas y por ello, la ausencia de errores sistemáticos en la caracterización de los compuestos PAH ha sido evaluada.

El **método de Youden** se aplicó para estimar cualquier posible error sistemático constante asociado con el efecto de la matriz de la muestra. Se calculó el intervalo de confianza para pendiente e intersección de cada recta de calibración, ver Tabla 17. La pendiente coincidió con la cantidad adicionada en el filtro de la muestra. El valor del cero estaba incluido en el intervalo de confianza de la intersección para todos los compuestos PAH, con excepción del naftaleno por los problemas de volatilización. Por lo tanto, el método de Youden indicó que no hay errores sistemáticos causados por otros componentes de las partículas atmosféricas que afecten al método desarrollado.

**Tabla 17. Valores de la pendiente (b) y la ordenada en el origen (a) en el método Youden. Valores de la pendiente de calibración (b<sub>1</sub>) y del método de adición estándar (b<sub>2</sub>) para la determinación de los compuestos PAH.**

Compuesto	Método Youden		Método de adición estándar	
	b ± s <sub>b</sub>	a ± s <sub>a</sub>	b <sub>1</sub> ± s <sub>1</sub>	b <sub>2</sub> ± s <sub>2</sub>
Naftaleno	443 ± 10	10 ± 3	219 ± 15	193 ± 79 <sup>(*)</sup>
Acenaftileno	452 ± 18	-5 ± 6	824 ± 106	803 ± 86 <sup>(*)</sup>
Acenafteno	411 ± 55	6 ± 18	914 ± 130	890 ± 225 <sup>(*)</sup>
Fluoreno	443 ± 67	-13 ± 22	2609 ± 702	2789 ± 135 <sup>(*)</sup>
Fenantreno	550 ± 187	-43 ± 62	7174 ± 1510	6561 ± 421
Antraceno	446 ± 138	-26 ± 46	6742 ± 1124	6629 ± 464
Fluoranteno	590 ± 164	-37 ± 54	6052 ± 915	6175 ± 292
Pireno	-	-3 ± 4	18230 ± 3844	17856 ± 774
Benzo(a)antraceno	448 ± 30	-9 ± 10	457 ± 112	499 ± 28
Criseno	433 ± 45	-1 ± 15	2729 ± 448	2836 ± 20
Benzo(b)fluoranteno	437 ± 16	-5 ± 5	322 ± 97	310 ± 3
Benzo(k)fluoranteno	452 ± 28	-9 ± 9	1230 ± 386	1342 ± 11
Benzo(a)pireno	542 ± 145	-43 ± 48	678 ± 262	706 ± 7
Indeno(1,2,3-cd)pireno	412 ± 53	-6 ± 18	164 ± 46	147 ± 4
Dibenzo(a,h)antraceno	492 ± 146	-35 ± 48	74 ± 16	66 ± 3
Benzo(g,h,i)perileno	498 ± 118	-39 ± 39	281 ± 88	287 ± 13

<sup>(\*)</sup>valor corregido por el factor de respuesta

El **método de adición estándar** se aplicó para estimar la presencia de errores proporcionales asociados a la matriz. El valor de la pendiente de cada compuesto PAH obtenida en el método de adición estándar coincidió con el correspondiente obtenido por calibración con los patrones certificados (Tabla 17). En el nivel de confianza del 95%, los

PAHs añadidos al filtro se recuperaron en el rango de 88 - 109%. Por lo tanto, el método de adición estándar indicó que no hubo error sistemático proporcional en la determinación de compuestos PAH en las muestras ambientales.

### C) Muestras ambientales

El análisis del material particulado atmosférico mostró que están presentes más compuestos PAHs que los 16 compuestos seleccionados como prioritarios. En las muestras estudiadas, hasta doce compuestos fueron identificados como **tentativos**, es decir, PAHs que no pudieron ser confirmados con patrones comerciales ni diferenciar entre isómeros estructurales, pero cuya asignación fue fundamentada de acuerdo a sus propiedades cromatográficas y con un perfil de fragmentación similar al que aparece en las librerías y bases de datos para especies análogas. De modo que cada pico cromatográfico fue asignado a su correspondiente compuesto a partir de su espectro de masas, obteniendo sus tiempos de retención y sus principales fragmentos  $m/z$  – peso molecular  $M^+$  y perfil de fragmentación específico -. Los PAHs tentativos fueron dos isómeros del metilnaftaleno, etenilnaftaleno, dimetilnaftaleno, cuatro isómeros del metilfenantreno, cuatro isómeros del dimetilfenantreno, un benzoantraceno, un benzofluoranteno y un benzopireno, que no habían sido descritos anteriormente como PAHs presentes en el material particulado atmosférico.

El número de picos observados dependió del filtro utilizado y la localización del muestreo. La Tabla 18 compara la capacidad de retención de compuestos PAH en función del filtro que se utiliza, puesto que se realizaron toma de muestras simultáneas en una localización semi-urbana. El muestreo con el filtro de nylon originó un cromatograma con numerosos falsos positivos debido a interferencias generadas durante el tratamiento. Por otro lado, muy pocos compuestos fueron detectados en los filtros de PTFE, debido a su poca eficiencia en el proceso de extracción. Por tanto, a pesar de los diferentes tipos de filtros propuestos por otros autores en muestras de material particulado atmosférico, nuestro estudio comparativo – muestras dopadas y ambientales - ha demostrado que los filtros de cuarzo y fibra de vidrio son los más apropiados para el análisis de este tipo de contaminantes.

La Tabla 19 recoge las concentraciones de los compuestos PAH presentes en el material particulado atmosférico muestreados en diferentes localizaciones y en distintos soportes. Estos resultados reinciden en la inexactitud que origina ciertos filtros, tal como reflejó la comparación con muestras dopadas.

A nivel cualitativo, se han detectado entre 4 - 11 compuestos PAHs de los 16 prioritarios propuestos por la EPA en las muestras analizadas. También fueron identificados entre 2 y 10 compuestos tentativos por cada muestra. Disponer de este tipo de información permite una mejor caracterización de las fuentes responsables de las emisiones a la atmósfera o la asignación de focos de contaminación. El número de especies detectadas es función básicamente de la mayor o menor influencia del tráfico, las obras en las proximidades, etc. Así, los resultados han mostrado que el material particulado recogido en la localización urbana presentó un mayor número de compuestos en comparación con el muestreado en la localización semi-urbana, reflejo de una mayor actividad asociada con procesos de combustión. Además, la no detección de compuestos PAH de mayor peso (en ninguno de los casos evaluados) es característico de una localización semi-urbana y alejada del tráfico. Otros analitos como el benzo(a)pireno, pireno y criseno son característicos de las emisiones de motores diésel, mientras que compuestos como el indeno(1,2,3-cd)pireno y el benzo(g,h,i)perileno son característicos de los motores de gasolina [205]. Este tipo de PAHs son compuestos de peso molecular elevado y son característicos de emisiones de tráfico, lo que hace que no hayan sido determinados en nuestras muestras debido al carácter semi-urbano de la localización evaluada.

A **nivel cuantitativo**, las concentraciones de los compuestos identificados como prioritarios o como tentativos fueron  $(0,005 - 0,6) \text{ ng m}^{-3}$  y  $(1,3 - 59) \text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente. Estos valores están de acuerdo con los resultados obtenidos para los compuestos prioritarios por otros autores para áreas similares [71-73,75], aunque nuestro estudio ha permitido cuantificar un mayor número de compuestos PAHs.

**Tabla 18. Concentraciones de PAHs ( $ng\ m^{-3}$ ) medidas comparando tipos de filtros de muestreo.**

Compuesto	t.r	Nylon	PTFE	F. vidrio	Cuarzo
Naftaleno	5,6	(0,73 ± 0,09)	(5 ± 1)	(7 ± 1)	(4,2 ± 0,5)
Metilnaftaleno I.1	6,3	N.D	0,053 ± 0,007	N.D	0,030 ± 0,004
Metilnaftaleno I.2	7,5	0,021 ± 0,003	0,29 ± 0,04	0,28 ± 0,03	0,16 ± 0,02
Etenilnaftaleno	9,1	14 ± 2	132 ± 17	301 ± 38	145 ± 18
Dimetilnaftaleno	9,5	N.D	1,0 ± 0,1	N.D	N.D
Acenaftileno	10,7	0,17 ± 0,02	0,23 ± 0,03	0,057 ± 0,007	0,028 ± 0,003
Acenafteno	11,6	0,37 ± 0,05	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,056 ± 0,007
Fluoreno	13,9	0,18 ± 0,02	0,069 ± 0,009	0,26 ± 0,03	ND
Fenantreno	18,7	0,44 ± 0,05	0,058 ± 0,007	0,16 ± 0,02	0,09 ± 0,01
Antraceno	18,9	0,10 ± 0,01	N.D	N.D	N.D
Metilfenantreno I.1	21,4	0,075 ± 0,009	N.D	0,065 ± 0,008	ND
Metilfenantreno I.2	21,6	0,28 ± 0,03	0,09 ± 0,02	ND	0,040 ± 0,005
Metilfenantreno I.3	22,0	0,059 ± 0,007	N.D	0,09 ± 0,01	N.D
Metilfenantreno I.4	22,1	0,11 ± 0,01	0,044 ± 0,005	N.D	N.D
Dimetilfenantreno I.1	24,7	0,19 ± 0,02	N.D	N.D	N.D
Dimetilfenantreno I.2	24,8	0,10 ± 0,01	N.D	N.D	N.D
Dimetilfenantreno I.3	24,9	0,08 ± 0,01	N.D	N.D	N.D
Dimetilfenantreno I.4	25,1	0,051 ± 0,006	N.D	N.D	N.D
Fluoranteno	25,2	0,25 ± 0,03	N.D	N.D	0,030 ± 0,004
Pireno	26,4	0,87 ± 0,01	0,09 ± 0,01	N.D	0,068 ± 0,008
Benzoantraceno	32,2	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(a)antraceno	33,4	N.D	N.D	N.D	N.D
Criseno	33,6	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzofluoranteno I.1	38,3	N.D	N.D	N.D	N.D
Benz(b)fluoranteno	39,1	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(k)fluoranteno	39,3	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzopireno I.1	40,5	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(a)pireno	40,7	N.D	N.D	N.D	N.D
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	46,0	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(g,h,i)perileno	46,3	N.D	N.D	N.D	N.D
Dibenzo(a,h)antraceno	47,2	N.D	N.D	N.D	N.D

Muestreo 04/05/05, N.D: no detectado; Error < 5%  
Naftaleno: datos semi-cuantitativos

IV.1 Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en material particulado

Tabla 19. Concentraciones de PAH ( $\text{ng m}^{-3}$ ) medidas en diferentes condiciones de muestreo

Fecha		14/3/03	15/3/05	29/3/05	13/4/05
Tipo de filtro		F. vidrio	Cuarzo	F. vidrio	PTFE
Localización		Urbana	S.urbana	S.urbana	S.urbana
V. muestreado ( $\text{m}^3$ )	t.r	747,6	43,2	43,2	43,2
Naftaleno	5,6	(0,029 ± 0,004)	(0,08 ± 0,01)	(1,2 ± 0,1)	(0,73 ± 0,09)
Metilnaftaleno I.1	6,3	N.D	N.D	N.D	N.D
Metilnaftaleno I.2	7,5	N.D	N.D	0,037 ± 0,004	N.D
Etenilnaftaleno	9,2	4,1 ± 0,5	1,3 ± 0,1	59 ± 7	39 ± 5
Dimetilnaftaleno	9,5	N.D	N.D	N.D	N.D
Acenaftileno	10,7	0,005 ± 0,001	N.D	0,012 ± 0,002	N.D
Acenafteno	11,6	0,015 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,038 ± 0,005	N.D
Fluoreno	13,9	ND	ND	0,072 ± 0,009	N.D
Fenantreno	18,7	0,028 ± 0,004	0,039 ± 0,005	0,054 ± 0,007	N.D
Antraceno	18,9	0,040 ± 0,005	N.D	N.D	N.D
Metilfenantreno I.1	21,4	0,011 ± 0,001	N.D	N.D	N.D
Metilfenantreno I.2	21,6	0,010 ± 0,001	N.D	0,035 ± 0,004	N.D
Metilfenantreno I.3	22,0	N.D	N.D	N.D	N.D
Metilfenantreno I.4	22,1	N.D	N.D	N.D	0,8 ± 0,1
Dimetilfenantreno I.1	24,7	N.D	N.D	N.D	N.D
Dimetilfenantreno I.2	24,8	N.D	0,004 ± 0,001	N.D	N.D
Dimetilfenantreno I.3	24,9	N.D	N.D	N.D	N.D
Dimetilfenantreno I.4	25,1	N.D	N.D	N.D	N.D
Fluoranteno	25,2	0,063 ± 0,008	0,071 ± 0,009	0,053 ± 0,007	N.D
Pireno	26,4	0,02 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,31 ± 0,04	0,046 ± 0,006
Benzoantraceno	32,2	N.D	0,041 ± 0,005	N.D	N.D
Benzo(a)antraceno	33,4	N.D	0,057 ± 0,007	N.D	N.D
Criseno	33,6	0,031 ± 0,004	0,2 ± 0,02	N.D	N.D
Benzo(a)fluoranteno I.1	38,3	0,019 ± 0,002	N.D	N.D	N.D
Benzo(b)fluoranteno	39,1	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(k)fluoranteno	39,3	0,22 ± 0,03	0,60 ± 0,08	N.D	0,2 ± 0,02
Benzopireno I.1	40,5	0,25 ± 0,03	0,50 ± 0,06	N.D	N.D
Benzo(a)pireno	40,7	N.D	N.D	N.D	0,2 ± 0,02
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	46,0	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzo(g,h,i)perileno	46,3	0,23 ± 0,03	0,18 ± 0,02	N.D	N.D
Dibenzo(a,h)antraceno	47,2	0,17 ± 0,02	N.D	N.D	N.D

N.D: no detectado

Error < 5%

Naftaleno: datos semi-cuantitativos

### IV.1.3. ANÁLISIS DE EMISIONES DE MOTORES DIÉSEL

El procedimiento de análisis optimizado para la determinación de PAHs en material particulado se utilizó para caracterización de las partículas generadas por motores ligeros diésel y para el estudio de diferentes factores que afectan a las concentraciones emitidas.

#### IV.1.3.1 COMPOSICIÓN EN FUNCIÓN DEL TIPO DE COMBUSTIBLE

Las concentraciones de compuestos PAH en el material particulado producidos en las emisiones de motores diésel es función de la composición química de los combustibles. Por tanto, la utilización de combustibles alternativos cambia las concentraciones emitidas. Para ello, se evaluaron tres **reformulaciones de gasóleos diésel** - aumentando o disminuyendo un 10 % el contenido de hidrocarburos aromáticos respecto al diésel estándar - y un **biodiésel** (aceite de colza). El contenido de azufre también fue menor del presente en combustibles comerciales (<0,005%). Se recogieron las emisiones procedentes de un motor ligero diésel Renault operado en condiciones de funcionamiento fijas – régimen estacionario, con un 25% de carga y a una velocidad de giro de 2000 rpm. Los niveles de compuestos PAH aparecen listados en la Tabla 20.

El **número de picos** correspondientes a las emisiones empleando biodiésel como combustible (un total de 107) fue mayor que al de las emisiones de los combustibles fósiles reformulados (entre 35 y 57). Eliminando los compuestos PAH cuya estructura no fue totalmente definida, se identificaron 16 prioritarios y 29 tentativos. Este último grupo incluye diferentes isómeros estructurales del metilnaftaleno, dimetilnaftaleno, trimetilnaftaleno, metilfluoreno, metilfenantreno o metilantraceno, dimetilfenantreno o dimetilantraceno, benzoantraceno, benzofluoranteno y benzopireno. Mencionar que se detectó la presencia de PAHs volátiles, como naftaleno y sus derivados metilados, en todas las muestras de material particulado. Sin embargo, para evitar la mencionada incertidumbre, al poder ser considerados como interferentes de la fase gaseosa, no se realizó su cuantificación.

Tabla 20. Concentración de PAH ( $\text{ng mg}^{-1}$ ) en las partículas emitidas por diferentes combustibles diésel.

Compuestos prioritarios	Nomenclatura	tr	diésel 5%	diésel 15%	diésel 25%	bi diésel
Naftaleno	NaP	5,6	N.C	N.C	N.C	N.C
Acenafileno	AcPy	10,9	0,18 ± 0,01	0,25 ± 0,03	0,21 ± 0,03	0,11 ± 0,02
Acenafteno	AcP	11,5	0,81 ± 0,14	0,73 ± 0,03	0,4 ± 0,01	0,46 ± 0,05
Fluoreno	Flu	13,9	0,46 ± 0,04	0,27 ± 0,03	0,26 ± 0,07	0,10 ± 0,01
Fenantreno	PA	18,7	1,4 ± 0,3	1,11 ± 0,09	2,3 ± 0,3	0,40 ± 0,02
Antraceno	Ant	18,9	0,12 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,03
Fluoranteno	FL	25,3	0,2 ± 0,07	0,24 ± 0,01	0,14 ± 0,03	0,020 ± 0,003
Pireno	Pyr	26,4	0,23 ± 0,11	0,9 ± 0,3	0,15 ± 0,05	0,18 ± 0,10
Benzo(a)antraceno	BaA	33,2	0,12 ± 0,07	0,24 ± 0,05	N.D	0,018 ± 0,008
Criseno	CHR	33,5	N.D	N.D	N.D	0,010 ± 0,007
Benzo(b)fluoranteno	BbF	39,1	N.D	N.D	N.D	0,032 ± 0,006
Benzo(k)fluoranteno	BkF	39,2	N.D	N.D	N.D	0,018 ± 0,004
Benzo(a)pireno	BaP	40,6	0,13 ± 0,10	0,23 ± 0,04	N.D	0,04 ± 0,01
Indeno(1,2,3-cd)pireno	IND	45,8	N.D	N.D	N.D	0,039 ± 0,007
Benzo(g,h,i)perileno	BghiP	46,3	0,37 ± 0,05	N.D	0,24 ± 0,06	0,07 ± 0,01
Dibenzo(a,h)antraceno	DBA	47,0	0,30 ± 0,05	N.D	N.D	0,05 ± 0,01

N.C: No cuantificado, N.D: No detectado. Error &lt; 5%

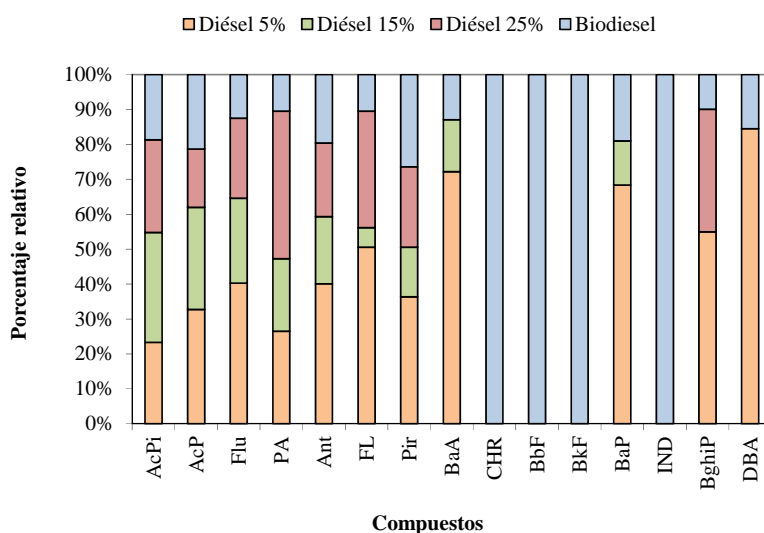


<i>Compuestos tentativos</i>	Nomenclatura	tr	diésel 5%	diésel 15%	diésel 25%	biodiésel
Metilnaftaleno I 1-2	Tent_01-Tent_02	-	N.C	N.C	N.C	N.C
Dimetilnaftaleno I.1-7	Tent_03-Tent_09	-	N.C	N.C	N.C	N.C
Trimetilnaftaleno I.1-2	Tent_10-Tent_11	-	N.C	N.C	N.C	N.C
Metilfluoreno I.1	Tent_12	12,53	0,14 ± 0,06	0,15 ± 0,02	0,2 ± 0,1	0,09 ± 0,02
Metilfluoreno I.2	Tent_13	12,64	0,8 ± 0,2	0,13 ± 0,07	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,04
Metilfenantreno I.1o Metilantraceno I.1	Tent_14	19,80	0,20 ± 0,08	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,05	0,3 ± 0,2
Metilfenantreno I.2 o Metilantraceno I.2	Tent_15	20,06	N.D	N.D	N.D	0,12 ± 0,6
Metilfenantreno I.3 o Metilantraceno I.3	Tent_16	21,47	0,5 ± 0,2	0,27 ± 0,13	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1
Metilfenantreno I.4 o Metilantraceno I.4	Tent_17	21,59	N.D	0,07 ± 0,02	N.D	0,3 ± 0,1
Metilfenantreno I.5 o Metilantraceno I.5	Tent_18	21,66	0,18 ± 0,06	0,07 ± 0,03	0,11 ± 0,02	0,3 ± 0,2
Metilfenantreno I.6 o Metilantraceno I.6	Tent_19	21,77	0,23 ± 0,09	0,38 ± 0,04	0,20 ± 0,07	0,17 ± 0,12
Metilfenantreno I.7 o Metilantraceno I.7	Tent_20	22,05	1,2 ± 0,5	0,25 ± 0,08	ND	0,047 ± 0,002
Dimetilfenantreno I.1 o Dimetilantraceno I.1	Tent_21	22,15	0,08 ± 0,03	0,06 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Dimetilfenantreno I.2 o Dimetilantraceno I.2	Tent_22	23,75	1,3 ± 0,7	1,11 ± 0,15	1,4 ± 0,6	6 ± 1
Dimetilfenantreno I.3 o Dimetilantraceno I.3	Tent_23	24,69	0,03 ± 0,01	N.D	N.D	0,05 ± 0,02
Dimetilfenantreno I.4 o Dimetilantraceno I.4	Tent_24	25,84	0,9 ± 0,3	0,24 ± 0,05	0,036 ± 0,007	0,07 ± 0,02
Dimetilfenantreno I.5 o Dimetilantraceno I.5	Tent_25	26,26	0,6 ± 0,2	0,17 ± 0,03	0,032 ± 0,006	0,046 ± 0,008
Dimetilfenantreno I.6 o Dimetilantraceno I.6	Tent_26	27,18	0,06 ± 0,02	0,024 ± 0,005	0,010 ± 0,002	0,017 ± 0,012
Benzoantraceno I.1	Tent_27	30,32	0,6 ± 0,2	0,17 ± 0,03	0,031 ± 0,006	0,047 ± 0,008
Benzopireno I.1 ó Benzo fluoranteno I.1	Tent_28	38,55	0,06 ± 0,02	0,024 ± 0,005	0,010 ± 0,002	0,017 ± 0,011
Benzopireno I.2 ó Benzo fluoranteno I.2	Tent_29	40,52	N.D	N.D	N.D	N.D

I. Isómero. NC: No cuantificado, ND: No detectado, Error &lt; 5%.

Las emisiones derivadas de los tres tipos de combustibles fósiles reformulados con diferente composición de aromáticos originaron prácticamente los mismos compuestos. Destacar que estas emisiones contenían sólo 9-12 compuestos PAH listados por la EPA. Por el contrario, en las emisiones cuando el combustible era biodiésel, se identificaron los dieciséis compuestos prioritarios. Cuatro de ellos, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno se detectaron sólo en las emisiones de escape cuando el motor operó con el biodiésel. De los compuestos tentativos, el metilfenantreno isómero-2 fue específico de las emisiones de biodiésel.

Los **factores de emisión** de estos combustibles, expresada en ng PAH mg<sup>-1</sup> partículas, fueron determinados para el motor Renault, véase Tabla 20. También se calcularon las concentraciones relativas entre las cuatro formulaciones de combustibles diésel (Figura 23).



**Figura 23.** Concentración relativa de compuestos PAH (ng mg<sup>-1</sup>) en las partículas emitidas por el motor Renault en condiciones de estado estacionario, según los distintos combustibles.

La **concentración total** de compuestos PAH fue similar para los tres *combustibles fósiles* ( $3,6 \pm 0,6$  ng PAH  $\text{mg}^{-1}$ ). El aumento o la reducción del contenido de hidrocarburos aromáticos en la composición del combustible diésel estándar no redujeron significativamente las emisiones de los PAHs en un motor ligero. Mi et al., 2000 [112] indicó una conclusión similar para vehículos con motores pesados, alno observar diferencias en función del tolueno añadido al combustible reformulado. A modo individual, se han detectado ligeras tendencias para los compuestos de peso molecular medio y alto con coeficientes de correlación lineal entre 0,95 a 0,999. Las concentraciones de acenafteno, fluoreno, benzo(g,h,i)perileno metilfenantreno isómero-1 y dimetilantraceno isómero-1 e isómero-4 disminuyeron a medida que el porcentaje de hidrocarburos aromáticos en el combustible era mayor.

Por el contrario, el uso del *combustible biodiésel* redujo la concentración total de compuestos PAH en un 50% con respecto a los motores diésel reformulados. En este sentido, en el estudio de Lin et al., 2006 [114], se demostró experimentalmente que las emisiones de escape de un motor diésel operado con biodiésel de palma se redujeron entre 13,2 y 98,8% en función del contenido de biodiésel en la mezcla de diésel estándar. Sin embargo, un alto aumento en biodiésel de palma promovió problemas significativos con los procesos de combustión y un mal funcionamiento del motor. En este estudio, una reducción de emisiones del 61,2%, sin pérdida de la potencia, se alcanzó con una formulación que contenía sobre el 50% del biodiésel de palma respecto al diésel estándar. Por lo tanto, estos valores de reducción se encuentran en el mismo orden que con el biodiésel de aceite de colza estudiado en nuestro trabajo.

En resumen, los resultados confirman que la fuente de combustible diésel (fósil o biodiésel) afecta significativamente en el contenido de compuestos policíclicos presentes en el material particulado. Las emisiones utilizando biodiésel presentaron una mayor diversidad de compuestos, pero en menores concentraciones totales que el resto de las emisiones de diésel estándar y reformulados. Además, la modificación de la composición química en los combustibles fósiles basada en cambiar el contenido de hidrocarburos aromáticos muestra una variación irrelevante en la concentración total de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

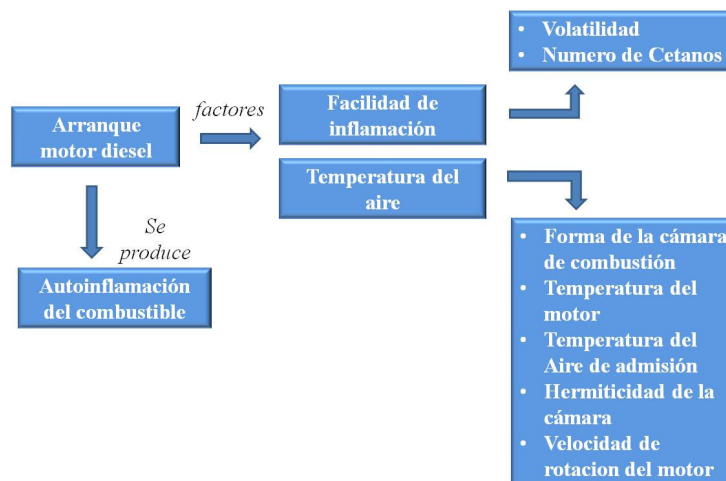
#### IV.1.3.2 COMPOSICIÓN EN FUNCIÓN DEL TIPO DE MOTOR

Primeramente, se realizó un *análisis de la varianza* para comprobar la reproducibilidad de emisiones del motor Ford. La **prueba ANOVA** de dos factores se aplicó a los compuestos identificados como prioritarios y como tentativos emitidos durante cuatro ciclos de estado estacionario (condiciones I.1-I.4). A excepción de benzo(b)fluoranteno y benzo(a)pireno, cuya variabilidad es inferior al 10 %, las emisiones de compuestos PAH no se vieron afectadas por las fluctuaciones mecánicas. Esto demuestra que, bajo condiciones fijas de funcionamiento del motor, las concentraciones de estos compuestos son estadísticamente reproducibles. Esta conclusión es fundamental a la hora de establecer correlaciones en la operatividad de los ciclos del motor.

Posteriormente, se compararon las emisiones de dos motores *diésel modelo turista o motores ligeros* (un motor Renault y un motor Ford) con el fin de comprobar si las diferencias en los resultados de las emisiones podrían atribuirse al diseño del motor. Para el estudio, se utilizó el mismo combustible diésel (diésel reformulado con 15% en hidrocarburos aromáticos y bajo contenido de azufre) siendo las condiciones de funcionamiento del motor las mismas - estado estacionario a 2000 rpm, con una carga de 50 Nm -. Aunque las concentraciones para los contaminantes atmosféricos regulados (CO, NO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub>) fueron similares, las emisiones de compuestos PAH fueron ligeramente diferentes aunque no de modo significativo. Los compuestos de bajo peso molecular mostraron diferencias de  $7 \pm 2\%$ . Para los compuestos de peso molecular medio y alto, se observaron mayores diferencias ( $12 \pm 3\%$  y  $19 \pm 4\%$ , respectivamente). La mayor variación se observó para el benzo(b)fluoranteno con un 35%. Sin embargo, de modo general se puede afirmar que los dos motores ligeros diésel proporcionan un similar contenido total de compuestos PAH en las partículas emitidas bajo las condiciones de operación seleccionadas.

#### IV.1.3.3 COMPOSICIÓN EN FUNCIÓN DE LOS CICLOS DE MOTOR

En esta sección, se evalúa el efecto de las condiciones de funcionamiento, también llamadas **ciclos operativos o regímenes**, de los motores diésel en la emisión de compuestos policíclicos presentes en el material particulado. La Figura 24 muestra un esquema de todos los factores que influyen en la combustión de combustibles fósiles diésel.



**Figura 24. Factores que influyen en la combustión de un motor diésel.**

Los regímenes evaluados, utilizando el motor Ford y un combustible con un contenido de hidrocarburos aromáticos similares a los comercializados en EE.UU., fueron:

- *Arranque en frío* a  $298 \pm 5$  K corresponde a la puesta a punto del motor sin un período de calentamiento previo y su desconexión unos segundos después.

- *Ralentí* donde el parámetro de velocidad del motor fue de alrededor de  $900 \pm 10$  rpm, sin carga, y temperaturas del agua, del motor, de aire y de aceite estables.

- *Aceleración* que consistió en aumentar la velocidad de las revoluciones del motor de 2000 rpm a 2500 rpm en un intervalo de 2 a 9 veces y, a continuación inmediatamente regresar a 2000 rpm.

- *Estado estacionario* cuando las revoluciones del motor son de 2000 rpm y la carga constante durante toda la prueba.

Para los **ciclos de motor de arranque en frío y de ralentí** (condiciones II.1-II.8), las concentraciones de los compuestos PAH tanto prioritarios y como tentativos se muestran en la Tabla 21. Los valores de arranque en frío oscilaron entre 0,05 y 9 ng mg<sup>-1</sup> para los compuestos PAH de bajo peso molecular; entre 5 y 20 ng mg<sup>-1</sup> para los compuestos de peso molecular medio; y entre 1 y 150 ng mg<sup>-1</sup> para los compuestos de elevado peso molecular. Los valores medios de los PAH prioritarios (40 ng mg<sup>-1</sup>) fueron menores que los encontrados por Abrantes et al., 2004 [100] (2,4 mg g<sup>-1</sup>). Mientras que los valores para el ciclo ralentí oscilaron de 0,35 a 27 ng mg<sup>-1</sup>, 2 a 40 ng mg<sup>-1</sup> y 5,7 a 70 ng mg<sup>-1</sup> para los compuestos de bajo, medio y alto peso molecular, respectivamente. Estas concentraciones se compararon con los publicados para las emisiones de vehículos diésel pesados [99]. Las concentraciones de fenantreno, antraceno, fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno y dibenzo(a,h)antraceno fueron similares. Sin embargo, los niveles de benzo(g,h,i)perileno fueron un orden de magnitud mayor en nuestro estudio. Finalmente, destacar que la contribución más importante de todos compuestos identificados como tentativos correspondió a un isómero del benzopireno.

**Tabla 21. Concentración de PAH ( $\text{ng mg}^{-1}$ ) en las partículas emitidas por el motor Ford durante el arranque en frío (II.1-II.2) y en los ciclos de ralentí (II.3-II.8).**

<b>Compuestos prioritarios</b>	<b>II.1</b>	<b>II.2</b>	<b>II.3</b>	<b>II.4</b>	<b>II.5</b>	<b>II.6</b>	<b>II.7</b>	<b>II.8</b>
Naftaleno	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaftileno	N.D	N.D	0,21 $\pm$ 0,04	0,6 $\pm$ 0,1	0,32 $\pm$ 0,06	N.D	0,42 $\pm$ 0,08	0,28 $\pm$ 0,05
Acenafteno	0,05 $\pm$ 0,01	N.D	0,24 $\pm$ 0,05	0,30 $\pm$ 0,06	1,1 $\pm$ 0,2	0,32 $\pm$ 0,06	0,48 $\pm$ 0,09	N.D
Fluoreno	N.D	N.D	0,30 $\pm$ 0,06	0,35 $\pm$ 0,07	0,9 $\pm$ 0,2	0,5 $\pm$ 0,1	0,38 $\pm$ 0,07	N.D
Fenantreno	3,5 $\pm$ 0,7	9 $\pm$ 2	27 $\pm$ 5	17 $\pm$ 3	10 $\pm$ 2	6 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	N.D
Antraceno	0,24 $\pm$ 0,05	N.D	1,3 $\pm$ 0,3	2,5 $\pm$ 0,5	N.D	N.D	0,9 $\pm$ 0,2	N.D
Fluoranteno	5 $\pm$ 1	13 $\pm$ 2	19 $\pm$ 4	18 $\pm$ 3	8 $\pm$ 2	15 $\pm$ 3	9 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1
Pireno	9 $\pm$ 2	17 $\pm$ 3	40 $\pm$ 8	36 $\pm$ 7	36 $\pm$ 7	28 $\pm$ 6	19 $\pm$ 4	11 $\pm$ 2
Benzo(a)antraceno	6 $\pm$ 1	3,1 $\pm$ 0,6	2,4 $\pm$ 0,5	7 $\pm$ 1	N.D	12 $\pm$ 2	13 $\pm$ 3	N.D
Criseno	50 $\pm$ 10	22 $\pm$ 4	10 $\pm$ 2	16 $\pm$ 3	14 $\pm$ 3	31 $\pm$ 6	29 $\pm$ 6	6 $\pm$ 1
Benzo(b)fluoranteno	1,1 $\pm$ 0,2	N.D	N.D	6 $\pm$ 2	N.D	N.D	37 $\pm$ 7	N.D
Benzo(k)fluoranteno	69 $\pm$ 14	60 $\pm$ 12	13 $\pm$ 3	70 $\pm$ 8	55 $\pm$ 11	28 $\pm$ 6	118 $\pm$ 23	30 $\pm$ 6
Benzo(a)pireno	148 $\pm$ 29	11 $\pm$ 2	N.D	0,04 $\pm$ 0,01	77 $\pm$ 15	14 $\pm$ 3	25 $\pm$ 5	N.D
Indeno(1,2,3-cd)pireno	15 $\pm$ 3	N.D	N.D	N.D	N.D	14 $\pm$ 3	N.D	N.D
Benzo(g,h,i)perileno	23 $\pm$ 5	N.D	N.D	12 $\pm$ 2	17 $\pm$ 3	14 $\pm$ 3	8 $\pm$ 1	N.D
Dibenzo(a,h)antraceno	57 $\pm$ 6	8 $\pm$ 1	N.D	31 $\pm$ 6	33 $\pm$ 6	36 $\pm$ 7	12 $\pm$ 2	N.D

N.D: No detectado, Error < 5%

<i>Compuestos tentativos</i>	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	II.6	II.7	II.8
Tent_12	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Tent_13	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Tent_14	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Tent_15	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Tent_16	1,6 ± 0,3	2,3 ± 0,5	2,7 ± 0,5	2,2 ± 0,5	2,2 ± 0,4	1,0 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Tent_17	3,3 ± 0,7	3,7 ± 0,7	4,4 ± 0,9	2,2 ± 0,5	4,1 ± 0,8	0,7 ± 0,1	1,0 ± 0,2	1,2 ± 0,2
Tent_18	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Tent_19	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Tent_20	1,7 ± 0,3	2,7 ± 0,5	3,6 ± 0,7	1,8 ± 0,3	2,0 ± 0,4	0,9 ± 0,2	0,47 ± 0,09	0,8 ± 0,1
Tent_21	1,6 ± 0,3	2,2 ± 0,4	2,7 ± 0,5	1,7 ± 0,3	1,7 ± 0,3	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,2
Tent_22	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Tent_23	2,8 ± 0,6	3,8 ± 0,8	2,1 ± 0,4	1,6 ± 0,3	1,5 ± 0,3	0,9 ± 0,2	0,37 ± 0,07	1,2 ± 0,2
Tent_24	0,9 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,46 ± 0,09	0,30 ± 0,05	0,46 ± 0,09	0,23 ± 0,04	0,13 ± 0,02	N.D
Tent_25	1,1 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,45 ± 0,09	0,27 ± 0,05	0,5 ± 0,1	0,16 ± 0,03	N.D	N.D
Tent_26	0,5 ± 0,1	0,48 ± 0,09	0,6 ± 0,1	0,35 ± 0,07	N.D	N.D	N.D	N.D
Tent_27	4,8 ± 0,9	N.D	6 ± 1	N.D	2,4 ± 0,5	8 ± 2	5 ± 1	N.D
Tent_28	1,4 ± 0,3	5,9 ± 1,1	3,7 ± 0,7	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Tent_29	188 ± 18	105 ± 21	21 ± 4	130 ± 26	39 ± 8	425 ± 85	107 ± 21	50 ± 10

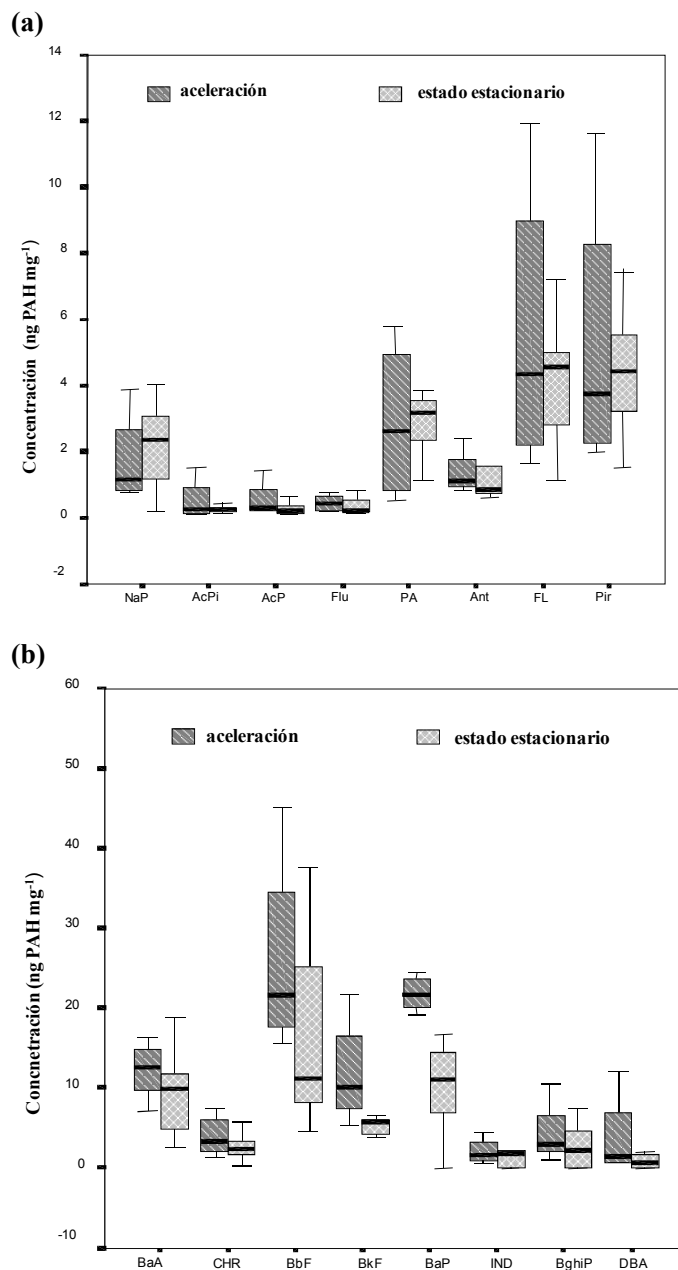
N.D: No detectado, Error &lt; 5%.



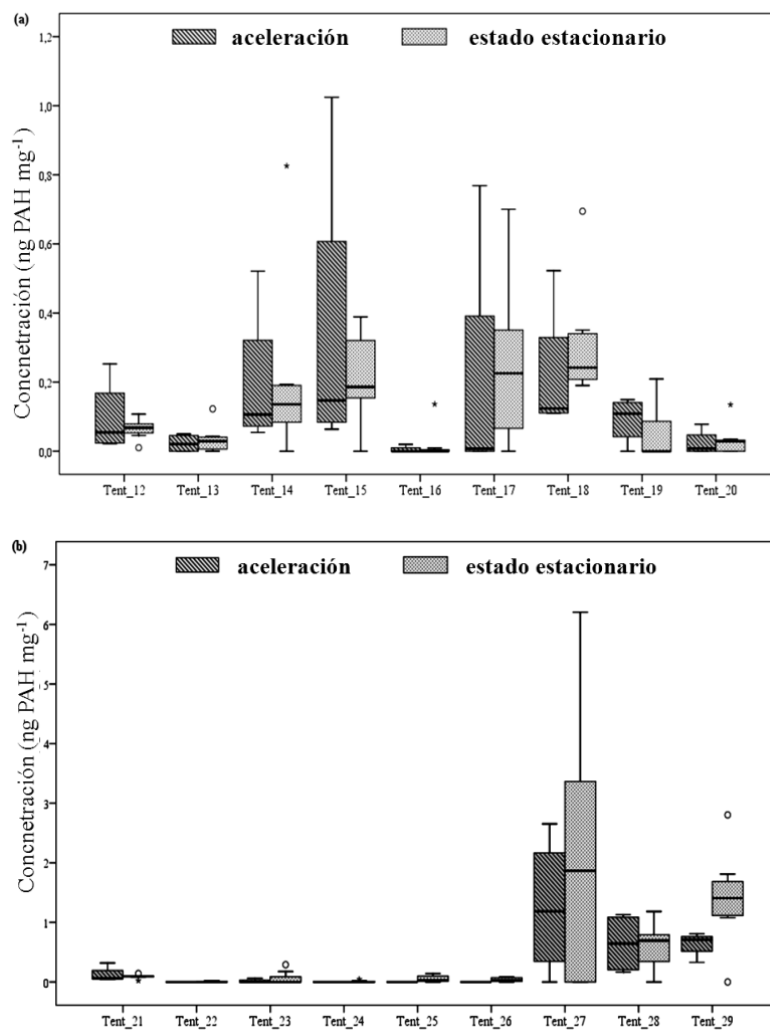
El análisis estadístico multivariado es una herramienta propuesta en la interpretación de los perfiles de emisiones procedentes de tubo escape de vehículos diésel [208]. En nuestro estudio, se realizó un **análisis de componentes principales** (PCA) que permitió reducir el número de variables y la identificación de nuevas variables subyacentes. Los resultados del PCA mostraron que el primer componente principal (37% de la varianza explicada) se correlacionó con las diferencias entre las dos condiciones de funcionamiento del motor. El segundo componente principal (30% de la varianza explicada) se correlacionó con el consumo de combustible. Durante el ciclo de arranque en frío (el modo de mayor potencia), la concentración de todos los hidrocarburos aromáticos policíclicos fue mayor, especialmente los compuestos de alto peso molecular como criseno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno y dibenzo(a,h)antraceno. Estas conclusiones están de acuerdo con los resultados recopilados por Ravindra et al., 2008 [94], confirmando que las condiciones de operación de arranque en frío generan altas concentraciones de compuestos PAH de alto peso molecular. En condiciones de ralentí – condiciones de máximo consumo de combustible -, las emisiones de estos compuestos también se asociaron con los compuestos de alto peso molecular.

Un análisis de las emisiones tomadas a la misma temperatura de salida permitió comparar las **condiciones del motor aceleración y estado estacionario** (condiciones III.1 - III.7). Se identificaron un total de 45 compuestos. La Figura 25 muestra las concentraciones de compuestos PAH prioritarios y la Figura 26 las de los compuestos tentativos.

Cabe resaltar que los valores promedio de los compuestos PAH prioritarios bajo estas condiciones de estado estacionario y las obtenidas en la comparativa de diésel con el mismo tipo de combustible (15 % de HC) y misma condición operativa del motor, fueron significativamente iguales a excepción del benzo(b)fluoranteno. Sin embargo, este compuesto PAH ya mostró una elevada variabilidad (>35 %). En conclusión, los resultados obtenidos en ambos estudios demuestran la reproducibilidad entre las condiciones operativas con el mismo combustible empleando diferente modelo de motor ligero diésel.



**Figura 25.** Concentraciones de los PAH prioritarios (ng mg<sup>-1</sup>) emitidos por el motor ligero diésel Ford durante los regímenes de motor aceleración y en estado estacionario: (a) compuestos de bajo peso molecular, NaP = artefacto gaseoso. (b) compuestos de alto peso molecular.



**Figura 26.** Concentraciones de los PAH tentativos (ng PAH mg<sup>-1</sup>) emitidos por el motor ligero diésel Ford durante los regímenes de motor aceleración y en estado estacionario: (a) compuestos de bajo peso molecular. (b) compuestos de alto peso molecular.

Se realizó un **test t** de muestras relacionadas para determinar la correlación entre las concentraciones de compuestos PAH, en ambas condiciones de operación. Para los 16 compuestos prioritarios de la EPA, las diferencias en la concentración total fueron significativas entre los dos ciclos del motor ( $\alpha= 0,012$ ). Las emisiones de estos compuestos producidas durante la aceleración fueron en promedio 1,5 veces mayores que las emisiones producidas por las condiciones de estado estacionario. Por otra parte, durante los ciclos de aceleración, las concentraciones de los compuestos de alto peso molecular mostraron un incremento de más del doble en comparación con los de bajo peso molecular. En estado estacionario, se observaron importantes diferencias en las concentraciones emitidas de compuestos PAH de bajo peso molecular ( $0,0001$  a  $0,007 \text{ mg g}^{-1}$ ) y alto peso molecular ( $0,003$  a  $0,053 \text{ mg g}^{-1}$ ). En Riddle et al., 2007 [99] se habían observado estas tendencias en vehículos diésel pesados, aunque nuestras concentraciones fueron significativamente más bajas. Por otro lado, la concentración total de los compuestos de menor peso molecular en emisiones de diésel de potencia ligera reportados por Lin et al., 2006 [114] fueron cinco veces mayores que nuestros valores, mientras que los valores para los compuestos de peso molecular medio y bajo fueron tres veces inferiores.

Varios estudios previos sobre emisiones de vehículos pesados [97,101,104,116], obtuvieron correlaciones significativas entre las concentraciones de compuestos PAH emitidas en el arranque en frío, ralentí, arrastre, transitorio, velocidad crucero y estado estacionario. Para los vehículos ligeros diésel, Karavalakis et al., 2009 [102], comparó las emisiones durante la conducción y encontraron diferencias importantes para los compuestos en fase gaseosa y particulada. Sin embargo, dicho estudio analizaba la información sobre los modos de funcionamiento del motor de forma conjunta. En Abrantes et al., 2004 [100] sólo estudiaron las emisiones de escape de los compuestos PAH en el arranque en frío. En Riddle et al., 2007 [99] se evaluaron las diferencias entre los vehículos de gasolina ligeros y camiones pesados diésel en el arranque en frío y en condiciones transitorias. Por lo tanto, el presente estudio es el más completo en el análisis de los regímenes de trabajo o condiciones operativas de los motores diésel ligeros en las emisiones de los compuestos PAH, tanto de forma de concentración total como de su composición individualizada, evaluando los ciclos de manera individual.

#### IV.1.3.4 COMPARACIÓN CON OTROS CONTAMINANTES EMITIDOS

La Tabla 22 lista las concentraciones de gases O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, hidrocarburos totales y la masa de partículas emitidos en los diferentes experimentos. Los niveles registrados se encontraron en el rango esperado para este tipo de motores y modos de operación.

Tabla 22. Emisiones obtenidas en diferentes condiciones mecánicas del motor Ford.

Código	O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	CO (mg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>x</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	HC totales (mg L <sup>-1</sup> )	Masa filtro (mg)
I.1	134000	53000	21	400	80	3,3
I.2	139000	49000	20	360	85	2,5
I.3	133000	52000	22	420	80	3,1
I.4	136000	51000	22	400	80	3,3
II.1	-	-	-	-	-	20,8
II.2	-	-	-	-	-	7,7
II.3	139000	50000	10	360	95	10,3
II.4	137000	49000	21	320	155	4,3
II.5	140000	48000	39	320	285	2,7
II.6	135000	52000	16	380	125	3,1
II.7	140000	268000	12	360	85	5,5
II.8	143000	46000	55	300	170	2,5
III.1	162000	34000	27	260	75	7,9
III.2	133000	53000	20	420	65	9,5
III.3	133000	54000	22	400	80	3,9
III.4	132000	54000	22	440	80	3,4
III.5	135000	52000	22	420	80	2,6
III.6	132000	55000	24	360	215	4,5
III.7	127000	57000	24	420	55	3,3

HC: hidrocarburos; Desviación estándar relativa < 5 %

En una búsqueda de **tendencias** en las emisiones, se correlacionaron las concentraciones de los *compuestos gaseosos más abundantes* y la concentración total de *partículas* con las concentraciones totales de los *compuestos PAH* presentes en las partículas emitidas. Para ello, se llevaron a cabo un estudio estadístico de componentes principales PCA (Figura 27). El primer componente principal (51% de la varianza explicada) se asignó al proceso de combustión. Las pruebas mostraron que las concentraciones totales de PAH, CO<sub>2</sub>, hidrocarburos totales y NO<sub>x</sub> aumentaron cuando disminuyó la concentración de CO.

Estos resultados coincide con la descripción de los procesos de combustión de diésel del motorde potencia ligera (combustión completa-incompleta), demostrando que el patrón de conducción tiene un efecto significativo sobre las emisiones, incluyendo los compuestos PAH.

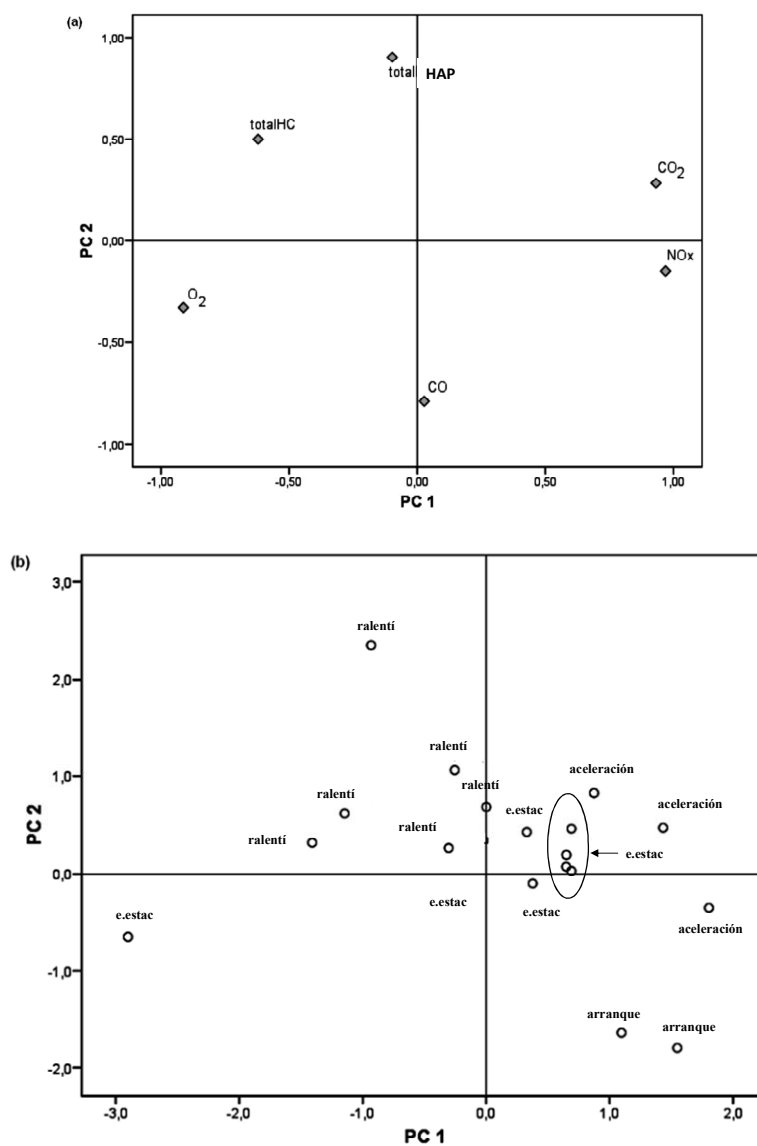


Figura 27. PCA con los datos de emisiones gaseosas y el contenido total de PAH en los experimentos con el motor Ford. Porcentaje de varianza explicada PC1 50,6 % y PC2 31,5 %. (a) Gráfico de puntuaciones y (b) Gráfico de cargas.

#### IV.1.4 IMPLICACIONES ATMOSFÉRICAS

Las estrategias desarrolladas y las aplicaciones descritas en este capítulo contribuyen notablemente en la comprensión del papel de los hidrocarburos policíclicos aromáticos en el material particulado atmosférico.

El método analítico propuesto ha demostrado ser una herramienta válida que permite medir los compuestos PAHs de forma eficaz. Este procedimiento sensible, selectivo y exacto es el resultado de mejorar las distintas etapas implicadas. En primer lugar, se ha obtenido que el filtro de cuarzo es el *soporte óptimo* para el muestreo. Este resultado es relevante puesto que las discrepancias descritas en estudios anteriores sobre las concentraciones de PAHs en la atmósfera pueden asociarse a los diferentes tipos de filtros empleados. En segundo lugar, se ha seleccionado la *extracción* ultrasónica secuencial con diclorometano por ser un método *sencillo*, que reduce el tiempo de análisis y el volumen de disolvente, obteniéndose una *recuperación cuantitativa*. Además, se propone una etapa de *fraccionamiento efectivo* y semiautomática basada en columna de cromatografía con gel de sílice y elución mediante diclorometano para evitar la presencia de compuestos interferentes. En contraste con otras técnicas, se evitó la etapa de filtración posterior. En tercer lugar, el método de medida basado en la *cromatografía gaseosa combinada con la espectrometría de masas* ha presentado una excelente resolución, lo que permite no sólo una mejor determinación de los PAHs prioritarios, sino también la *identificación* y *cuantificación* de *nuevos compuestos PAHs*. Finalmente, destacar que la alta sensibilidad alcanzada (orden  $10^{-5}$  ng) ha sido clave en la caracterización del material particulado atmosférico, tal como se ha puesto de manifiesto en el análisis de muestras recogidas en diferentes localizaciones urbanas y semiurbanas.

La caracterización de los compuestos PAHs en las emisiones procedentes de las emisiones de tubos de escape en motores ligeros diésel abre una nueva área de investigación para la reducción de la contaminación atmosférica. En este sentido, nuestros resultados, empleando un biodiésel alternativo y algunos combustibles reformulados, confirman que la emisión de estos compuestos procedentes de la combustión incompleta del combustible diésel depende en gran medida la formulación del combustible. En términos de reducción de las emisiones

de compuestos PAH, el uso de *biodiésel* - éster metílico de aceite de colza - es *más efectivo* que la modificación del contenido de compuestos aromáticos en un diésel comercial.

Finalmente, el efecto de la conducción en las emisiones motores diésel también ha sido estudiado. Durante el ciclo de arranque en frío, la concentración de todos los compuestos PAHs fue elevada, especialmente los compuestos de peso molecular más alto. Por otra parte, las emisiones producidas por el ciclo de aceleración fueron en promedio 1,5 veces mayor que las emisiones producidas por las condiciones de estado estacionario. Además, las emisiones en condiciones de ralentí también han sido determinadas. Puesto que todos nuestros experimentos de simulación en carretera se realizaron en las mismas condiciones de tipo de motor y composición química del diésel, el presente estudio representa la primera vez que el *efecto de las condiciones de funcionamiento del motor en los perfiles de compuestos policíclicos* de las emisiones de motores diésel ha sido evaluado de modo individual. Sin embargo, este estudio se hizo con un prototipo de motor diesel sin filtro de partículas CRT (obligatorio según las normas Euro 4 y Euro 5, desde 2005) puesto que su diseño no estaba incorporado. Sin embargo, consideramos que el efecto en los resultados globales no hubiera influido.

Este tipo de información sobre contaminantes atmosféricos minoritarios pero con elevada toxicidad es importante para los programas de control de la calidad del aire. Los resultados alcanzados pueden contribuir en la monitorización de contaminantes atmosféricos legislados: benzo(a)pireno y desde el 2013 benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno y dibenzo(a,h)antraceno). Además la cuantificación de los compuestos PAH en vías de ser legislados puede ayudar a los gobiernos a diseñar futuras regulaciones y en apoyar en el desarrollo de vehículos más respetuosos con el medioambiente.



## SECCIÓN IV.2

### CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTES DE MONOTERPENOS E ISOPRENOS

*En este capítulo se exponen los resultados y discusión de la puesta a punto de un método para determinar compuestos multi-oxigenados, basado en la derivatización de los principales grupos funcionales – hidroxilo, carbonilo y carboxílico - y la detección mediante la técnica cromatografía de gases – espectrometría de masas. El método se aplicó a muestras de material particulado formado durante la degradación fotoquímica del isopreno, seleccionado por ser el precursor biogénico de material particulado atmosférico con mayor tasa de emisión a la atmósfera. Posteriormente, se exponen los resultados del sobre el efecto que tiene la temperatura en la medida de la concentración másica empleando el monitor TEOM. Se ha enfocado en la medida de los productos de degradación de los monoterpenos ( $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno y limoneno) como ejemplo de compuestos biogénicos semi-volátiles, importantes precursores de partículas. Finalmente, se muestran resultados obtenidos para la aplicación de la metodología desarrollada a muestras ambientales.*

*Relevancia atmosférica: sección I.5.2*

*Muestreo: secciones III.2.2 y III.3.5*

*Desarrollo metodología: sección III.4.4*

## IV.2.1 DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS MULTI-OXIGENADOS

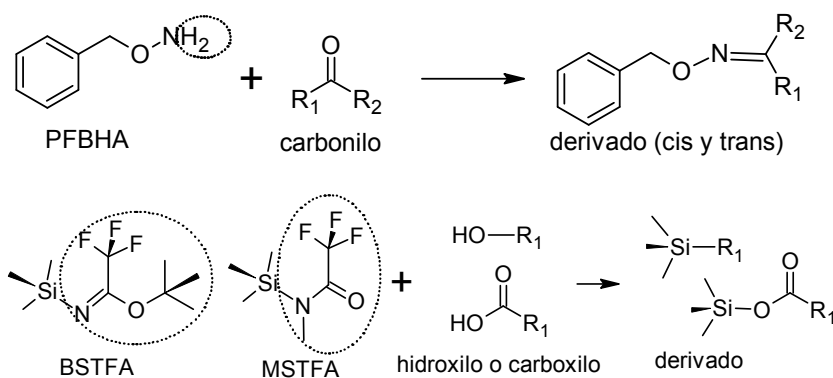
La determinación de los compuestos multi-oxigenados se basó en un método GC-MS tras su recogida mediante muestro activo (filtros) y una etapa de derivatización.

### IV.2.1.1 SELECCIÓN DE LOS COMPUESTOS MODELO

La puesta a punto del método se realizó con una mezcla de patrones (**mezcla estándar**) representativa de los compuestos multi-oxigenados que están presentes en el material particulado atmosférico. Estaba constituida por doce compuestos modelo: 1-hexanol, levoglucosan, benzaldehído, hidroxiacetona, ácido octanoico, ácido esteárico, ácido benzoico, ácido oxálico, ácido glutárico, ácido 2-cetoglutárico, ácido 4-oxopentanoico y ácido pentadecafluorooctanoico. Por lo tanto, la selección incluía un alcohol primario, un compuesto polihidroxilado, un aldehído, una hidroxil-cetona y varios hidroxiaácidos (dos ácidos carboxílicos lineales, un ácido aromático, dos ácidos dicarboxílicos, dos ácidos ceto-carboxílicos y un ácido fluorado).

### IV.2.1.2 ESTUDIO DEL PROCESO DE DERIVATIZACIÓN

Los compuestos multi-oxigenados no pudieron ser determinados mediante GC-MS sin una derivatización previa de sus grupos funcionales debida a su elevada polaridad y baja respuesta. Por lo tanto, se estudió la formación de especies derivados separables y detectables y a su vez con un protocolo compatible con el muestreo de PM en filtros de cuarzo y extracción ultrasónica con diclorometano-acetonitrilo (1:1). La estrategia abordada fue la **derivatización secuencial**, donde los analitos se someten sucesivamente a reacciones con diferentes agentes derivatizantes. Para los grupos carbonilo, cetonas y aldehídos, se seleccionó la derivatización empleando el reactivo PFBHA, metodología ya validada y contrastada previamente [124]. Para los grupos hidroxilo y carboxilo se estudió la reacción de sililación basada en los reactivos BSTFA y MSTFA.



La eficacia de la doble derivatización se comparó manteniendo fijas las condiciones de derivatización del grupo carbonilo y variando las **condiciones desililación**: reactivo BSTFA o MSTFA, disolvente, tiempo de reacción, temperatura de reacción y porcentaje de catalizador. Se utilizó la respuesta obtenida mediante la extracción de los fragmentos  $m/z$  73  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$  y el  $m/z$  181  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2]^+$ , que son específicos para la derivatización de los grupos hidroxilo-carboxilo y para los grupos carbonilo, respectivamente [9,209]. La Tabla 23 resume una reducida selección de los resultados obtenidos de todas las combinaciones de derivatización ensayadas. Los mejores resultados para la mezcla de compuestos patrón se obtuvieron para la derivatización denominadas PFBHA/BSTFA y PFBHA/MSTFA. Los rendimientos fueron superiores al 99%, a excepción del ácido pentafluorooctanoico con una recuperación en baja en todas las condiciones evaluadas. Los valores de reproducibilidad fueron superiores al 90% y se alcanzaron altos coeficientes de correlación lineal ( $r^2 > 0,99$ ).

Se ha descrito que la derivatización crítica en la identificación de los compuestos aromáticos o los compuestos hidroxi-carbónicos y, particularmente, si el grupo hidroxilo está en la posición  $\alpha$  porque se establecen **equilibrios ceto-enólicos** [123]. Las recuperaciones cuantitativas obtenidas de benzaldehído, hidroxiacetona, ácido 2-cetoglutarico y ácido 4-oxopentanoico (90-102%) demostraron que este tratamiento de doble derivatización, especialmente por la previa derivatización con PFBHA, permite su correcta determinación.

Tabla 23. Análisis comparativo de los protocolos de derivatización: porcentajes de recuperación (%) en la mezcla estándar.

Compuestos/Condiciones	PFBHA/MSTFA		PFBHA/MSTFA + 1% TMCS		PFBHA/BSTFA		PFBHA/BSTFA + 1% TMCS		PFBHA/BSTFA + 10% TMCS	
	PFBHA MSTFA (1:1.50 en hexano) 1h 90 °C	No	PFBHA MSTFA (puro) 1h 90 °C	TMCS 1%	PFBHA BSTFA (puro) 1h 90 °C	No	PFBHA BSTFA (puro) 1h 90 °C	TMCS 1%	PFBHA BSTFA (puro) 1h 90 °C	TMCS 10%
Reactivo carbonilos										
Reactivo sililante (concentración)										
Tiempo de reacción										
Temperatura de reacción										
Catalizador										
1-Hexanol	110 ± 11		95 ± 10	97 ± 10	103 ± 10		103 ± 10		97 ± 10	
Ácido oxálico	100 ± 10		88 ± 9	83 ± 8	106 ± 11		106 ± 11		69 ± 7	
Ácido 4-oxopentanoico	99 ± 10		99 ± 10	100 ± 10	71 ± 7		71 ± 7		52 ± 5	
Ácido malónico	98 ± 10		98 ± 10	97 ± 10	97 ± 10		97 ± 10		96 ± 10	
Ácido octanoico	104 ± 10		95 ± 9	94 ± 9	80 ± 8		80 ± 8		64 ± 6	
Ácido benzoico	87 ± 9		100 ± 10	80 ± 8	94 ± 9		94 ± 9		75 ± 7	
Ácido glutárico	91 ± 9		90 ± 9	100 ± 10	105 ± 11		105 ± 11		58 ± 6	
Hidroxiacetona	98 ± 10		96 ± 10	95 ± 10	96 ± 10		96 ± 10		95 ± 10	
Levoglucozan	96 ± 10		95 ± 10	91 ± 9	100 ± 10		100 ± 10		93 ± 9	
Benzaldehído	94 ± 9		94 ± 9	94 ± 9	94 ± 9		94 ± 9		94 ± 9	
Ácido 2-cetoglutarico	94 ± 9		94 ± 9	95 ± 10	96 ± 10		96 ± 10		95 ± 10	
Ácido pentafluorooctanoico	40 ± 4		40 ± 4	35 ± 4	30 ± 3		30 ± 3		33 ± 3	
Ácido esteárico	103 ± 10		95 ± 9	95 ± 10	90 ± 9		90 ± 9		91 ± 9	

PFBHA 1000 mg L<sup>-1</sup> a temperatura ambiente durante 24 h y luego a 90 °C durante 1 h (sililación en diferentes condiciones).

### IV.2.1.3 OPTIMIZACIÓN DEL ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

La optimización de la separación cromatográfica se realizó utilizando la mezcla estándar, descrita previamente a un nivel de concentración de 5 mg L<sup>-1</sup>. La Tabla 24 resume las variables optimizadas, los rangos ensayados y el valor óptimo de la separación y detección.

**Tabla 24. Variables optimizadas para el análisis cromatográfico de compuestos multi-oxigenados**

Parámetros	Rango de Estudio	Óptimo
<i>Tipo de columna</i>	DB5-MS- DB-624	DB5-MS de bajo sangrado
<i>Temperatura del inyector</i>	230 – 280 °C	280 °C
<i>Volumen de inyección</i>	1 – 5 µL	1 µL
<i>Modo de inyección</i>	Splitless: 0,5 – 1,5 s Split: ratio 1:50 – 1:10	Split 1:20
<i>Modo flujo en columna</i>	Flujo constante – Presión constante	Flujo Constante
<i>Flujo de He en columna</i>	1 – 5 mL min <sup>-1</sup>	1 L min <sup>-1</sup>
<i>Temperatura interfase</i>	250 – 300 °C	300 °C
<i>Modo de detección</i>	scan - sim	scan
<i>Programación del horno</i>	Etapas (1-6) Temperaturas (80 – 300 °C) Rampas (2 - 15 °C min <sup>-1</sup> )	60 °C durante 1 min 10 °C min <sup>-1</sup> hasta 250 °C 5°C min <sup>-1</sup> hasta 280 °C 280 °C durante 10 min

Los principales problemas con muchos protocolos de derivatización son los efectos memoria de columna y la gran cantidad de artefactos que producen los reactivos en el cromatograma. En nuestro caso, el análisis directo - sin derivatizar - de los **filtros blancos** mostró la ausencia de artefactos debido al material de los filtros de muestreo o a la columna. Por otra parte, el efecto de las condiciones derivatizantes se estudió analizando los cromatogramas de los filtros blancos tras someterlos al protocolo de derivatización. El protocolo de derivatización PFBHA/MSTFA originó menos picos residuales, más pequeños y una región libre de picos más amplia que la derivatización PFBHA/BSTFA (Tabla 25).

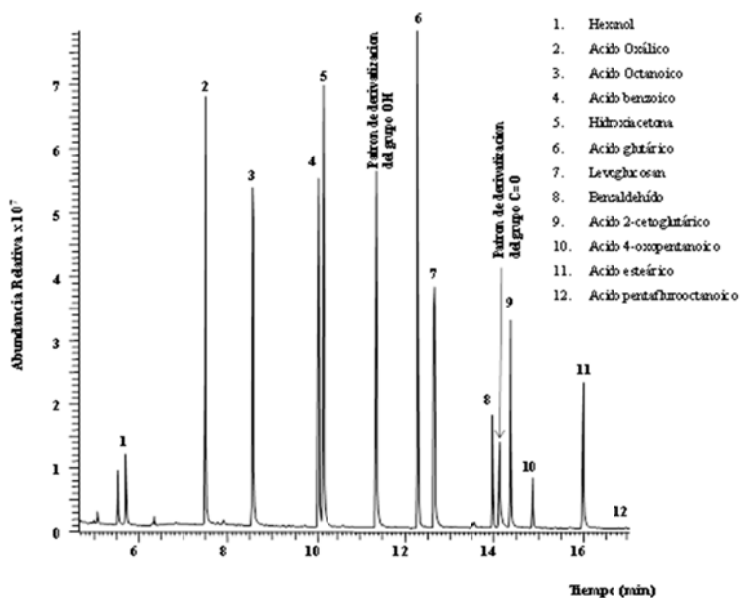
**Tabla 25. Análisis comparativo de los protocolos de derivatización: artefactos generados por los filtros blancos.**

		PFBHA/BSTFA <sup>(1)</sup>	PFBHA/MSTFA <sup>(2)</sup>
Cromatograma	Número de picos	20	13
m/z 73	Área de pico media	$(53 \pm 5) \times 10^5$	$(36 \pm 7) \times 10^5$
	Intervalo tiempo retención (min)	4,0 – 9,5	4,0 – 6,1
Cromatograma	Número de picos	28	28
m/z 181	Área de pico media	$(10 \pm 6) \times 10^6$	$(10 \pm 6) \times 10^6$
	Intervalo tiempo retención (min)	4,0 – 19,4	4,0 – 19,4

<sup>(1)</sup> disolución PFBHA 1000 mg L<sup>-1</sup> y BSTFA concentrado con 1% TMCS como catalizador

<sup>(2)</sup> disolución PFBHA 1000 mg L<sup>-1</sup> y MSTFA 1:150 en hexano sin catalizador

El cromatograma de iones totales (TIC) de la mezcla estándar se muestra en la Figura 28. Se obtuvo una buena resolución de los picos y una adecuada desviación estándar relativa en cuanto a los tiempos de retención siendo menor al 2%.



**Figura 28. Cromatograma de la mezcla estándar con 12 compuestos multi-oxigenados a una concentración de 5 mg L<sup>-1</sup> (derivatización PFBHA/MSTFA).**

Con el fin de confirmar los resultados, se llevó a cabo una comparación de ambos protocolos de derivatización para **filtros control ambientales dopados**. Los compuestos de pequeño tamaño molecular y los compuestos ramificados, como el ácido oxálico, ácido malónico y ácido 4-oxopentanoico fueron determinados con mejores resultados al emplearla combinación PFBHA/MSTFA, pasando del 80% al 95% de porcentaje de recuperación.

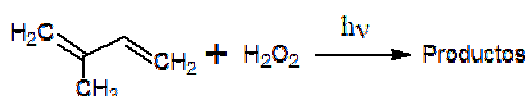
En conclusión, la combinación PFBHA/MSTFA diluido y sin catalizador, fue seleccionada porque con similar eficacia se minimiza el solapamiento de sus picos residuales con los analitos, lo que permite una mejor determinación de compuestos muy polares y de peso molecular pequeño que eluyen el principio del cromatograma.

## IV.2.2 MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTE DE LA OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DEL ISOPRENO

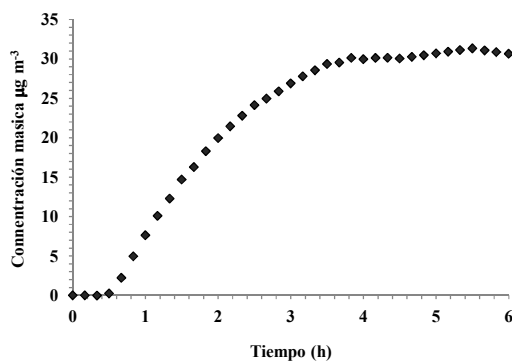
El objetivo de este estudio era mejorar la caracterización química (número de compuestos identificados y concentraciones de los mismos) de los productos condensados multi-oxigenados que son generados durante la degradación atmosférica del isopreno.

### IV.2.2.1 FORMACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO

El material particulado se obtuvo a partir de la foto-reacción de oxidación del isopreno en presencia de  $H_2O_2$  (como precursor de radicales OH), simulando las emisiones de zonas remotas o rurales donde los niveles de óxidos de nitrógenos son muy bajos (condiciones denominadas en ausencia de  $NO_x$ ).



La concentración másica máxima se obtuvo 5,5 horas después del inicio de la reacción siendo de  $31 \mu g m^{-3}$  (Figura 29). El rendimiento del material particulado fue del 1%, que coincide con los estudios previos de Kleindienst et al., 2004 [135], incluso en ausencia de material particulado iniciador del proceso de nucleación. Dicho rendimiento se determinó como la concentración en masa de material particulado formado en función del consumo del precursor [137].

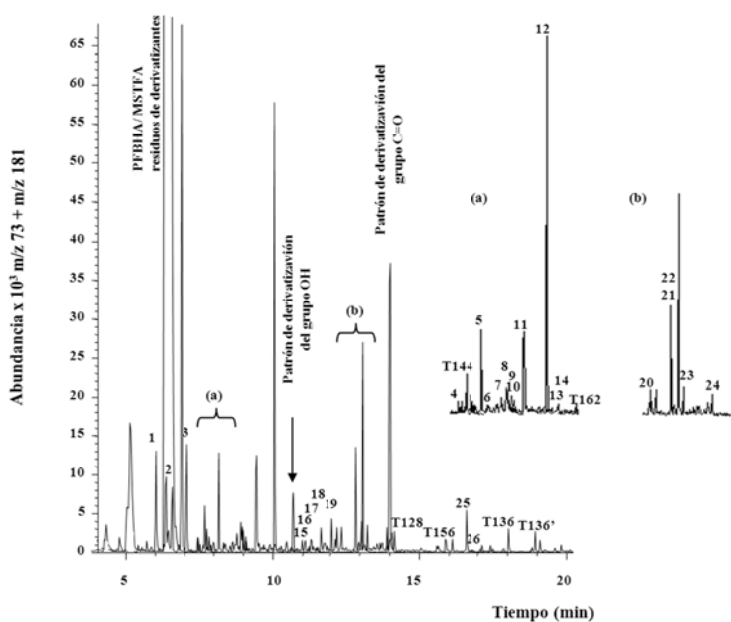


*Figura 29. Perfil de concentración másica obtenido por el sistema de monitorización TEOM del material particulado formado en la foto-oxidación del isopreno en ausencia de  $NO_x$ .*



#### IV.2.2.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA: RESULTADOS CUALITATIVOS

Los filtros muestreados se sometieron al proceso de derivatización optimizado, descrito en la sección anterior. La Figura 30 muestra un  **cromatograma**  característico obtenido mediante la extracción de los fragmentos de masas asociados a la derivatización PFBHA/MSTFA ( $m/z$  73 y 181), observándose 40 picos.



*Figura 30. Cromatograma extrayendo el fragmento  $m/z$  73+181 para una muestra de material particulado obtenida en la foto-oxidación del isopreno.*

Los  **productos de degradación**  determinados se clasificaron en diferentes categorías. Los compuestos estándar fueron aquellos cuya identificación se realizó en base a reactivos comerciales. Los compuestos identificados como tentativos fueron aquellos cuya estructura pudo ser propuesta según sus propiedades químicas y por comparación con la bibliografía y bases de datos, pero no pudo ser confirmada con reactivos comerciales. Por último, los compuestos desconocidos son aquellos para los que no pudo proponerse una estructura específica.

Varios tetroles y metiltetroles fueron detectados e identificados de acuerdo a su espectro de masas en el modo IE. Estos compuestos polihidroxilados, destacados componentes del material particulado orgánico secundario, ya habían sido descritos en anteriores estudios, generalmente en condiciones de presencia de NO<sub>x</sub>, utilizando el reactivo BSTFA y simulando diferentes condiciones oxidativas del isopreno [123,130,137,210]. Nuestro estudio supone un avance porque han sido indentificados, los compuestos 2-metiltetroles como productos de la foto-oxidación del isopreno en ausencia de NO<sub>x</sub> y en ausencia de semillas ácidas precursoras de la formación de nuevo material particulado. En cuanto a los componentes minoritarios del material particulado, se detectó el ácido 2-metilglucérico tentativamente, en un tiempo de retención de 11,39 minutos, con el fragmento m/z 219 como principal y con un patrón de fragmentación idéntico al descrito previamente por Szmigielski et al., 2007 [132]. Además, varios de los productos en fase gaseosa se observaron también en la fase particulada como artefactos o que debido a su distribución gas/partícula se encuentran en ambas fases pero en proporciones diferentes, fenómeno anteriormente descrito en la foto-oxidación del isopreno y del 1,3,5-trimetilbenceno en presencia de NO<sub>x</sub> [134]. En estudios previos se determinaron también los metilbutenedioles como los principales productos gaseosos derivados de la degradación de isopreno en la ausencia de NO<sub>x</sub> y que puedan estar presentes a bajas concentraciones en la fase particulada [120,135,140]. Aunque, estos compuestos no han sido identificados en nuestras muestras, dos compuestos similares C4-polihidroxílicos (PM 112) sí han sido registrados con tiempos de retención de 11,64 y 12,25 min. Por el contrario, no han sido identificados en las muestras ni compuestos C5-alqueno trioles ni hidroperóxidos, aunque éstos habían sido descritos como productos de degradación del isopreno en foto-oxidaciones bajo otras condiciones oxidativas [50,137]. Este hecho se debe muy probablemente a que se requieren otras condiciones experimentales o metodologías de análisis diferentes para ser detectados o tal vez han sufrido una oxidación mayor bajo nuestras condiciones de reacción. Sin embargo, otros compuestos más oxidados, como ácidos C5-hidroxicarboxílicos sí fueron detectados. Finalmente, compuestos carbonílicos e hidroxicarbonílicos como la metacroleína, metil vinil cetona, glicolaldehído e hidroxiacetona también fueron detectados en nuestro estudio.

El uso del proceso de derivatización propuesto permitió determinar **nuevos productos condensados** que están en concordancia con los mecanismos de degradación del isopreno [120,123,211]. La identificación confirmada por patrones de ácidos dicarboxílicos con tiempos de retención cortos como el ácido oxálico, malónico, succínico y butenedioico se ha logrado. En condiciones de ausencia de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  y otros compuestos precursores del proceso de nucleación del material particulado, su formación puede ser justificada por la oxidación de los 1,2 dioles compuestos intermedios, ya descritos previamente la foto-oxidación del isopreno- $\text{H}_2\text{O}_2$  [140]. También, el *ácido málico* ( $t_r = 13,35$  min) se ha identificado y confirmado con el compuesto estándar. Aunque se ha descrito en muestras de campo y se ha propuesto como producto final de las emisiones de la vegetación forestal [140], la medida de este ácido se ha obtenido por primera vez en este estudio en una cámara de simulación.

Varios compuestos se han identificado como **tentativos** en base a sus espectros de masas en el modo IE/IQ y se ha podido proponer una estructura acorde con su fragmentación (Figura 31).

**2-Metil-propeno-1,3-diol.** El espectro de masas del compuesto derivatizado mostró los siguientes fragmentos  $m/z$ : 232  $[\text{M}]^+$ , 217  $[\text{M}-15]^+$ , 189  $[\text{M}-43]^+$ , 159  $[\text{M}-73]^+$  y 147, correspondiente al fragmento  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]^+$ . El fragmento  $m/z$  143  $[\text{M}-89]^+$  presenta una alta intensidad debido al hecho de que se puede originar a partir de las dos partes de la molécula. También se observaron los iones  $m/z$  132  $[\text{M}-100]^+$ , que se atribuyen a la pérdida del fragmento  $[\text{CH}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , el ión 103  $[\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$  y el ión 73  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ . Por otra parte, los fragmentos  $m/z$  132 y 103 sugieren la presencia de un doble C-C y un alcohol primario, fragmento propuesto en el estudio de Little et al., 1999 [145]. El espectro de masas obtenido mediante ionización química, confirmó el peso molecular con fragmento de  $[\text{M}+1]$  con una alta intensidad. La detección de este diol está de acuerdo con el hecho de que la degradación del isopreno, en ausencia de  $\text{NO}_x$  siga el mecanismo de radicales peróxido propuesto por varios autores con anterioridad, confirmando experimentalmente los mecanismos propuestos [120,123].

**Ácido 2-hidroxi-2-metilpropiónico.** Los fragmentos del compuesto derivatizado fueron  $m/z$  246  $[\text{M}]^+$ , 231  $[\text{M}-15]^+$ , 155  $[\text{M}-89]^+$  y 147. Por otra parte, se detectó también los iones característicos de los ácidos

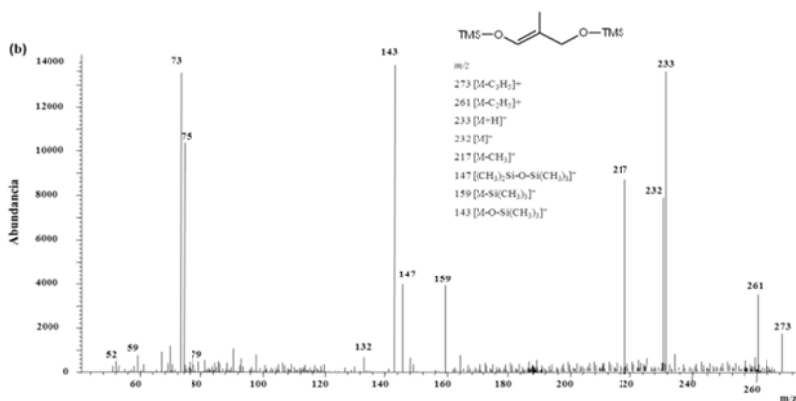
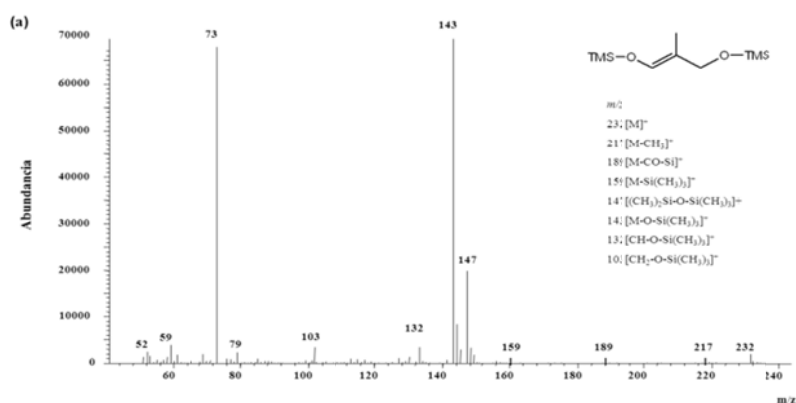
carboxílicos y del grupo hidroxilo ( $m/z$  117 y 73). El ion  $m/z$  143  $[M-103]^+$ , es el pico base y se explica por la pérdida del grupo  $[(CH_2-O-Si(CH_3)_3)^+]$ . Los fragmentos observados fueron consistentes con la presencia de un compuesto C4 con un grupo alcohol primario y un grupo carboxílico. Esta hipótesis de un producto C4 doblemente oxidado fue ratificada por su alta polaridad - tiempo de retención de 7,12 min - y la presencia de los fragmentos 103 y 117.

**2-Metil-buta-1,3-dieno-1,3-diol.** El patrón de fragmentación del compuesto derivatizado fue  $m/z$  244, 229, 185, 147 y 73, correspondientes a  $[M]^+$ ,  $[M-15]^+$ ,  $[M-59]^+$ ,  $[(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2]^+$  y  $[Si(CH_3)_3]^+$ . La alta intensidad de los iones  $m/z$  142  $[M-102]^+$  se relaciona con la pérdida del grupo  $[(CH-O-Si(CH_3)_3)^+]$ . Debido al corto tiempo de retención, se postula como una molécula altamente polar resultante de la oxidación de los átomos primero y tercero de carbono del isopreno, siguiendo la ruta del radical peroxi, acorde con el mecanismo de degradación existente.

**Ácido 2-metileno-butandioico o ácido 2 metilbutenedioico (y compuestos relacionados).** El compuesto derivatizado mediante PFBHA/MSTFA mostró los fragmentos  $m/z$  259, 231, 215 y 157, interpretados como  $[M-15]^+$ ,  $[M-43]^+$ ,  $[M-59]^+$  y  $[M-117]^+$ , respectivamente. El espectro de masas mostró también los fragmentos  $[(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2]^+$ ,  $[(COO-Si(CH_3)_3)^+]$  y  $[Si(CH_3)_3]^+$ , lo que indica la presencia de dos grupos hidroxilo, siendo al menos uno de ellos un grupo ácido carboxílico. A pesar de que el espectro de masas en el modo ionización química no fue concluyente, hay algunos hechos que nos han permitido proponer estos ácidos dicarboxílicos con estructuras tentativas. La presencia de su homólogo saturado, que se detectó en el minuto 11,1 y con un patrón de fragmentación comparable en modo IE apoya nuestra propuesta. De hecho, en estudios previos Jang et al., 2001 y Edney et al., 2005 [19,122] mostraron resultados sobre la detección de parejas de compuestos insaturado y saturado en reacciones similares de foto-oxidación de contaminantes. Los compuestos insaturados, generados como productos primarios, podrían formar los productos saturados como productos secundarios durante el transcurso de la reacción.

Por otro lado, la formación de los ácidos C5-hidroxicarboxílicos se ve reforzada por la detección de un ácido C5-hidroxicarboxílico (MW

148) y un ácido C5-polihidroxílico carboxílico (MW 148) que aparecen a tiempos de retención 9,5 y 13,7 min, respectivamente. Los precursores probables de estos compuestos pueden estar relacionados con isómeros de 1,2-dioles ( $C_5H_{10}O_2$ ), que actuarían como intermediarios de reacción, previamente propuestos por los estudios de Claeys et al., 2004 [141] o con los C5-trioles propuestos en el estudio de Kleindienst et al., 2009 [135], siempre confirmando las rutas previamente propuestas.



IV.2 Caracterización del material particulado procedente de monoterpenos e isoprenos

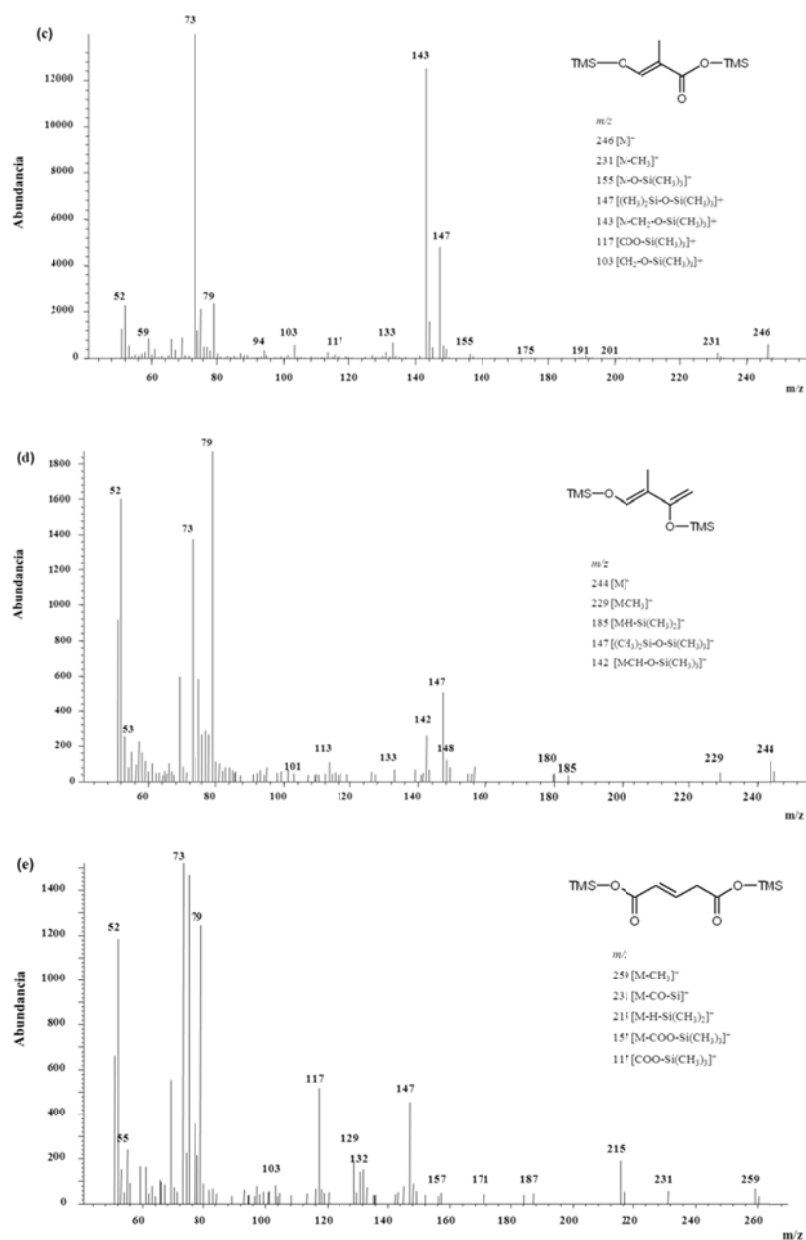


Figura 31. Espectros de masas de los productos de la foto-oxidación del isopreno. (a) 2-Metilpropeno-1,3-diol, modo IE, (b) 2-Metilpropeno-1,3-diol, modo IQ, (c) Ácido 2-hidroxi-2-metilpropiónico, modo IE, (d) 2-Metilbuta-1,3-dieno-1,3-diol, modo IE, (e) Ácido 2-metilen-butandioico o ácido 2-metilbutenedioico, modo IE.

#### IV.2.2.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA: RESULTADOS CUANTITATIVOS.

El uso de disoluciones de calibración, incluyendo patrones internos (4-fluorobenzaldehído y ácido clorosuccínico), ha permitido que se cuantificaran los compuestos estándar. Los tentativos se cuantificaron a partir de las curvas obtenidas de productos estructuralmente similares. Las **concentraciones** de los productos multi-oxigenados formados se recogen en la Tabla 26. Los compuestos más abundantes fueron treitol, eritritol, 2-metiltreitol y 2-metileritritol. Las concentraciones obtenidas de ambos metil-tetroles - 2-metiltreitol y 2-metileritritol - fueron bastante consistentes con los rendimientos publicados por otros grupos de investigación [135,141]. Entre los que por primera vez fueron identificados, los productos mayoritarios fueron 2-metil-propeno-1,3-diol y ácido 2-hidroxi-2-metilpropiónico. Estos resultados indican que dichos nuevos compuestos también podrían actuar como marcadores o especies trazadoras de la reacción de foto-oxidación del isopreno en zonas remotas o tropicales (bajos niveles de NO<sub>x</sub>) donde se producen las mayores emisiones de este monoterpeno.

En comparación con **estudios anteriores**, la contribución total de los alcoholes, aldehídos y cetonas es menor, mientras que la cantidad de ácidos dicarboxílicos e hidroxi-carboxílicos es mayor [141]. Por lo tanto, la foto-oxidación en ausencia de NO<sub>x</sub> y semillas de nucleación e inducida por la luz natural, promueve la formación de productos más oxidados.

El porcentaje de material particulado orgánico en la fracción identificada con compuestos patrón fue del 12%. Estos valores podrían aumentar hasta ~55% si los productos de degradación del isopreno identificados como tentativos se incluyeran, aún sin considerar los compuestos desconocidos. Se trata de un importante aumento de la fracción identificada del material particulado respecto a anteriores valores que oscilaron entre 12 a 34% [50]. Esta mejora es el resultado de usar un protocolo de derivatización optimizado, que principalmente facilitó la determinación de los compuestos más oxidados, y por tanto más polares, y más ramificados que eluyen a bajos tiempos de retención ( $t_r < 9$  min), región del cromatograma donde se han reducido considerablemente la presencia de artefactos producto de otros métodos de derivatización.

IV.2 Caracterización del material particulado procedente de monoterpenos e isoprenos

**Tabla 26. Concentraciones de compuestos multi-oxigenados en la foto-oxidación del isopreno.**

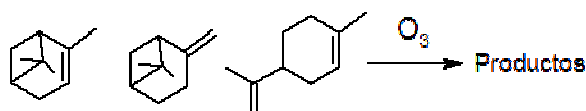
		<b>Producto de degradación</b>	<b>PM</b>	<b>FM</b>	<b>t.r (min)</b>	<b>µg m<sup>-3</sup></b>
1	Tent	Ácido C5-hidroxicarboxílico	148	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	6,06	1,61
2	Tent	2-Metilpropeno-1,3-diol	88	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	6,51	2,80
3	Tent	Ácido 2-hidroxi-2metilpropionico	102	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	7,12	2,42
4	Pat	Ácido oxálico	90	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,49	0,06
U1		Desconocido-1	-	-	7,73	-
U144		Desconocido-144	142	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	7,94	-
5	Pat	Ácido malónico	104	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	8,21	0,34
6	Tent	2-Metilbuta-1,3-dieno-1,3-diol	100	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	8,37	0,04
U2		Desconocido-2	-	-	8,58	-
7	Pat	Ácidobutenodioico	116	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	8,68	0,03
U3		Desconocido-3	-	-	8,95	-
8	Pat	Metacroleína	70	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	8,99	trazas
9	Tent	Treitol	122	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	9,05	2,37
10	Pat	Metil vinil cetona	70	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	9,15	trazas
11	Tent	C5-hidroxi-dicarboxílico	148	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	9,50	0,60
12	Pat	Ácido succínico	118	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	9,93	1,44
13	Tent	Eritritol	122	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	10,11	1,52
14	Tent	Ácido 2-metilen-butandioico o 2-Metilbutenedioico	130	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	10,48	0,05
U4		Desconocido-4	-	-	11,01	-
15	Tent	Ácido 2-metilbutandioico o 2-Metilbutanedioico	132	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	11,11	0,04
U162		Desconocido-162	162	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	11,15	-
16	Pat	Glicolaldehído	60	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,29	0,74
17	Tent	Ácido 2-metilglicérico	120	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	11,39	0,04
18	Tent	C4-polihidroxilo	122	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	11,64	0,07
19	Pat	Hidroxiacetona	74	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	11,84	0,52
20	Tent	C4-polihidroxilo	122	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	12,25	0,03
U5		Desconocido-5	-	-	12,41	-
21	Tent	2-Metiltreitol	136	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	12,91	1,51
U6		Desconocido-6	-	-	12,99	-
22	Tent	2-Metileritritol	136	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	13,12	2,07
U7		Desconocido-7	-	-	13,28	-
23	Pat	Ácido málico	134	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	13,35	0,02
24	Tent	Ácido C5-polihidroxicarboxílico	148	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	13,73	0,02
U128		Desconocido-128	128	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	14,05	-
U156		Desconocido-156	156	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	16,13	-
U8		Desconocido-8	-	-	16,61	-
25	Pat	Glioxal 1° pico	58	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,82	0,56
		2° pico	58	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,92	-
26	Pat	Metilglioxal 1° pico	74	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	16,98	0,05
		2° pico	74	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	17,27	-
U136		Desconocido-136 1° pico	136	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	18,96	-
		2° pico	136	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	19,12	-
U9		Desconocido-9	-	-	19,62	-

Pat. Identificado patrón, Tent. Identificado tentativo, Error relativo < 10%



### IV.2.3 MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTE DE LA OZONÓLISIS DEL $\alpha$ -PINENO, $\beta$ -PINENO Y LIMONENO

El objetivo fue utilizar la metodología desarrollada para la determinación de compuestos multi-oxigenados que permita establecer el efecto de la temperatura de muestreo del monitor TEOM en la determinación de la concentración másica del material particulado atmosférico. Para ello, se analizó el material particulado formado en la ozonólisis de  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno y limoneno, destacados monoterpénos emitidos a la atmósfera en regiones remotas y rurales.



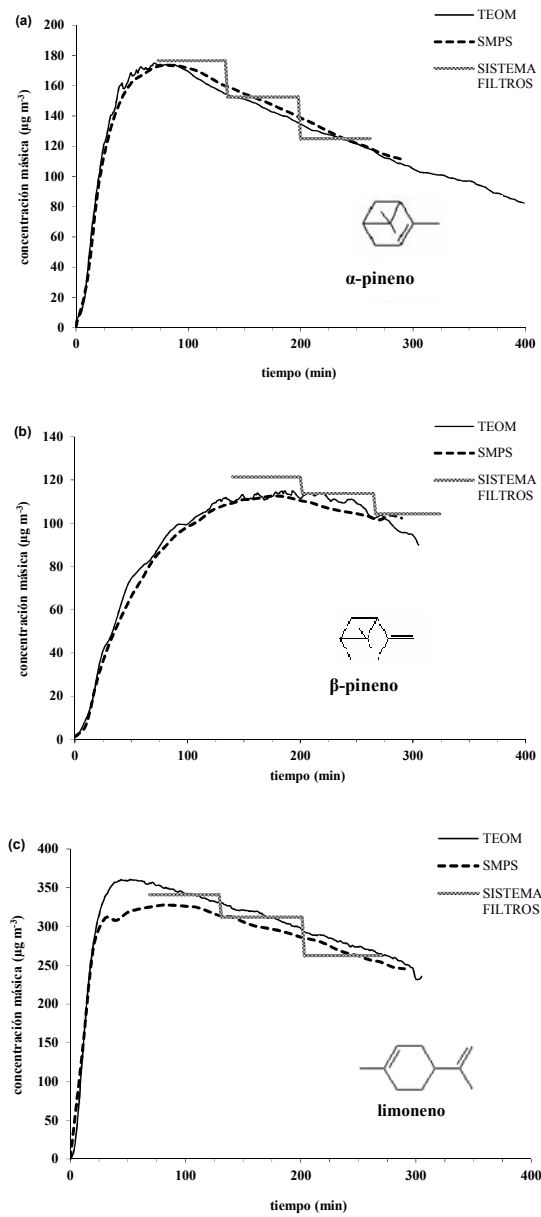
#### IV.2.3.1 FORMACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO

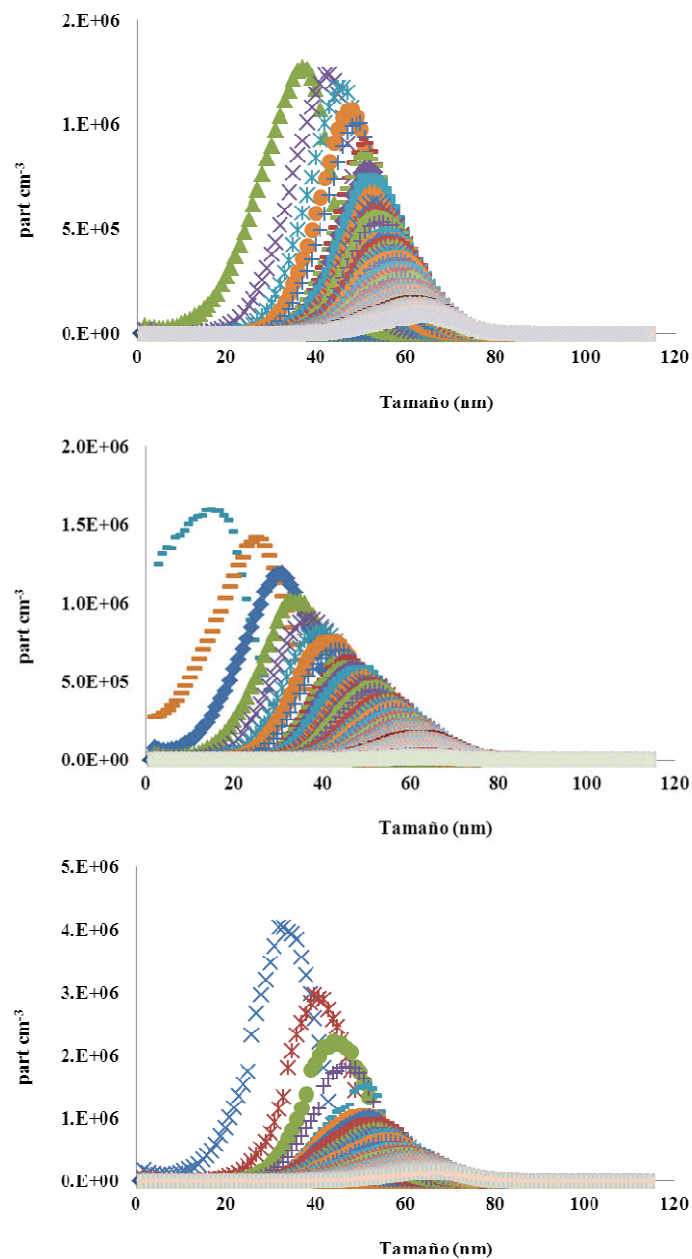
La generación del material particulado secundario se originó en la **cámara de simulación** EUPHORE bajo condiciones experimentales conocidas a partir de una reacción de degradación muy estudiada – la ozonólisis -. La principal ventaja de esta estrategia es que la formación de las partículas se puede reproducir de modo realista, reproducible y controlado. Se evitaron varias posibles fuentes de error asociadas con el monitoreo del material particulado ambiental (múltiples orígenes, variación inter-día, interferencias, etc.). Por ejemplo, típicas interferencias provocadas por el vapor de agua en la medida del sistema TEOM fueron eliminadas llenando la cámara con aire purificado y seco, obteniendo valores de humedad relativa inferiores a 0,4%.

En primer lugar, fueron inducidas varias **réplicas de las reacciones** de ozonólisis para garantizar una elevada precisión experimental. Las desviaciones estándar relativas de los perfiles de desaparición de los compuestos biogénicos - precursores del material particulado - y del consumo de ozono fueron menores al 4% en todos los casos, demostrándose la excelente capacidad del procedimiento en cuanto a la reproducibilidad. Junto con los compuestos gaseosos, se formó una gran cantidad de **material particulado**. Los datos se obtuvieron operando el sistema TEOM a una temperatura fija (25 °C) y una resolución temporal de 1 min, ver Figura 32. También se puede observar la

IV.2 Caracterización del material particulado procedente de monoterpenos e isoprenos

distribución por tamaños del material particulado formado en las reacciones de ozonolisis de los tres monoterpenos estudiados





**Figura 32.** Perfiles de concentración másica promedio del material particulado medido con diferentes sistemas: (a)  $\alpha$ -pineno, (b)  $\beta$ -pineno y (c) limoneno. Distribución por tamaño de las partículas generadas en la ozonólisis de los tres monoterpenos estudiados.

El **rendimiento del material particulado**, describe la capacidad de producción material particulado a partir de un contaminante bajo una determinada condición de degradación, estando este valor asociado con las estrategias de reducción de la contaminación y la modelización del comportamiento de las partículas. La forma más simplificada para calcular el rendimiento de formación del material particulado ( $Y$ ) es la ecuación desarrollada por Odum et al., 1996 [212].

$$Y = \frac{M_0}{\Delta HC} \quad [\text{ec.2}]$$

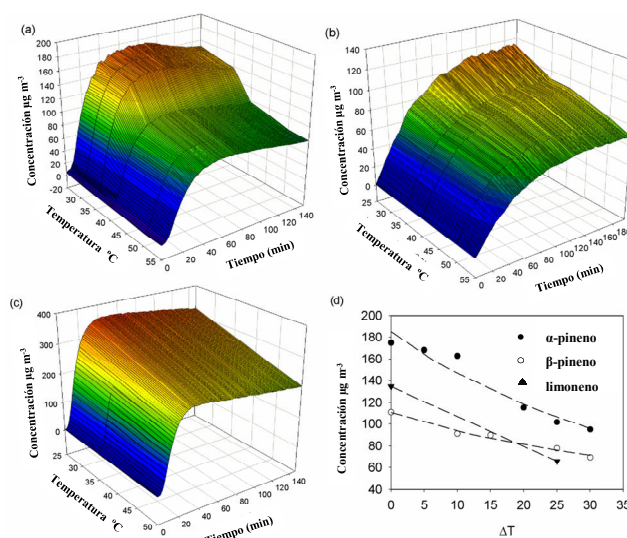
donde  $M_0$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) es la concentración en masa del material particulado formado y  $\Delta HC$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) es la concentración en masa del hidrocarburo que reacciona, aunque es conocido que el rendimiento varía ligeramente con la temperatura de la troposfera ya que afecta a los compuestos con baja presión de vapor.

Las concentraciones máxicas máximas (y el correspondiente rendimiento) fueron  $152 \mu\text{g m}^{-3}$  (25%),  $114 \mu\text{g m}^{-3}$  (16%) y  $368 \mu\text{g m}^{-3}$  (69%) para las reacciones de ozonólisis del  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno y limoneno, respectivamente. Estos resultados coinciden con estudios publicados previamente realizados en cámaras de simulación o mediante la modelización teórica [119,124-126,213]. También se confirmó la elevada reproducibilidad en la formación de material particulado, ya que la desviación estándar inter-día de las medidas de la concentración máxica del material particulado fue entre 1,8% y 5,0%.

Finalmente, la **validación** de las concentraciones máxicas del material particulado fue realizada mediante la medida con otro sistema en continuo – el monitor SMPS - y con un sistema discontinuo - muestreo en filtros de fibra de vidrio -. La selección de este tipo de material basado en que es el mismo que el correspondiente al filtro de la microbalanza del sistema TEOM. El grado de coincidencia observado fue excelente con ambos sistemas, como lo demuestran los altos coeficientes de correlación obtenidos ( $r^2 > 0,99$ ). El análisis de la distribución de tamaños mostró que el diámetro de las partículas fue menor de  $1 \mu\text{m}$ , como era de esperar para material particulado procedente de la ozonólisis de compuestos biogénicos, ya que se considera material particulado orgánico secundario.

#### IV.2.3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE MUESTREO EN EL PERFIL DE CONCENTRACIONES MÁSICAS

Los siguientes experimentos se centraron en determinar el efecto de la temperatura de muestreo del monitor TEOM en el registro de la concentración másica del material particulado. El monitor funcionó entre la temperatura ambiente (25 °C) y las condiciones recomendadas para asegurar la completa eliminación de la interferencia debida a la humedad (50 °C). Los **perfiles de concentración másica** del material particulado registradas están representados en la Figura 33. Se observó que el aumento de la temperatura de funcionamiento del instrumento producía discrepancias importantes en la concentración másica del material particulado. Para los tres precursores biogénicos, las pérdidas se produjeron tanto durante el proceso de nucleación de las partículas como en el proceso de crecimiento, por lo que el error fue negativo e independiente de la cantidad de masa o de la saturación del filtro. La disminución de la concentración másica de partículas para el máximo de formación fue del 46%, 38% y 32% para el material particulado procedente de la ozonólisis del  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno y limoneno, respectivamente.



**Figura 33.** Efecto de la temperatura de trabajo durante el muestreo del sistema TEOM en la medida de la concentración másica del material particulado: (a) perfil temporal del  $\alpha$ -pineno, (b) perfil temporal del  $\beta$ -pineno, (c) a) perfil temporal del limoneno y (d) concentración máxima de aerosol frente a la temperatura de trabajo.

La razón de esta **subestimación** fue estudiada en términos de todos los posibles procesos que pudieron ocurrir en el sistema de captación del material particulado. Diferentes autores han señalado que los filtros utilizados para el muestreo en el sistema TEOM están sujetos tanto a errores negativos que se derivan de las pérdidas por evaporación de sustancias volátiles como a errores positivos por la adsorción de componentes en el filtro o en las propias partículas previamente depositadas. En este sentido, se ha demostrado que la vaporización de los nitratos está dominada por la temperatura de muestreo, más que por la caída de presión debido a la saturación del filtro [153]. Una pequeña reducción de la masa del material particulado puede estar asociada a la naturaleza térmicamente lábil de algunas moléculas y su potencial reactividad a altas temperaturas [214]. No obstante, nuestro estudio confirma la especial importancia de la temperatura de trabajo, ya que debido a las condiciones de sequedad experimentalmente simuladas y de la ausencia de los compuestos inorgánicos volátiles o factores adicionales. Por lo tanto, la disminución en el registro de concentraciones se asoció directamente con las **pérdidas del material orgánico semivolátil**. La principal causa de la disminución de la respuesta del sistema TEOM fue un proceso de evaporación resultante de una alteración de la reparto gas/partícula de los compuestos muestreados.

Para reforzar este supuesto, se buscó la correlación de las pérdidas con la temperatura de muestreo del TEOM con una estrategia similar a los estudios sobre la correlación entre presión de vapor de los componentes particulados y la temperatura. Se han propuesto diferentes modelos, pero está ampliamente aceptado que la presión de vapor muestra una **relación logarítmica con la temperatura** [215,216]. Siguiendo este modelo, los datos de concentración másica de las partículas ( $c_{part}$ ), medidas en el máximo del perfil de formación, se ajustaron a funciones que fueron  $\log c_{part} = 2,27 - 0,010 \Delta T$  ( $r^2 = 0,96$ ),  $\log c_{part} = 2,04 - 0,006 \Delta T$  ( $r^2 = 0,98$ ) y  $\log c_{part} = 2,56 - 0,006 \Delta T$  ( $r^2 = 1,00$ ), para las reacciones de  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno y limoneno, respectivamente. Por lo tanto, la dependencia de la temperatura muestra que el error en el muestreo del sistema TEOM se asocia con la evaporación de los componentes semivolátiles. Este proceso es función de la composición química de las partículas, puesto que depende de la naturaleza del monoterpeno precursor de material particulado.

La implicación atmosférica de estos resultados es que las medidas ambientales registradas por sistemas TEOM operados a 50 °C, deben ser corregidas. De hecho, en estudios anteriores se ha propuesto un factor general de 1,3 para la corrección de las medidas ambientales cuando se utiliza el sistema TEOM - en las condiciones habituales de trabajo a 50 °C -. Sin embargo, nuestros resultados, con diferentes porcentajes de pérdidas según las especies, indican que esta **corrección** debe ser distinta en función de la composición específica del material particulado, en especial por la fracción de carbono orgánico, y no por un factor de corrección único. Esta conclusión está de acuerdo con los resultados obtenidos para la red de calidad del aire del Reino Unido donde el factor 1,3 no era válido para corregir los errores en la concentración del material particulado en algunas localizaciones [151].

#### IV.2.3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL PARTICULADO

Los experimentos anteriores han mostrado que los errores del sistema TEOM en la determinación de la concentración másica del material particulado dependen de su composición química. A pesar de que esta afirmación ya había sido deducida en varios estudios comparativos sobre instrumentos de medida, existe poca evidencia experimental basada en la **caracterización química** asociada a estos errores. En nuestro estudio, se han establecido las pérdidas globales y se han estimado las especies químicas implicadas.

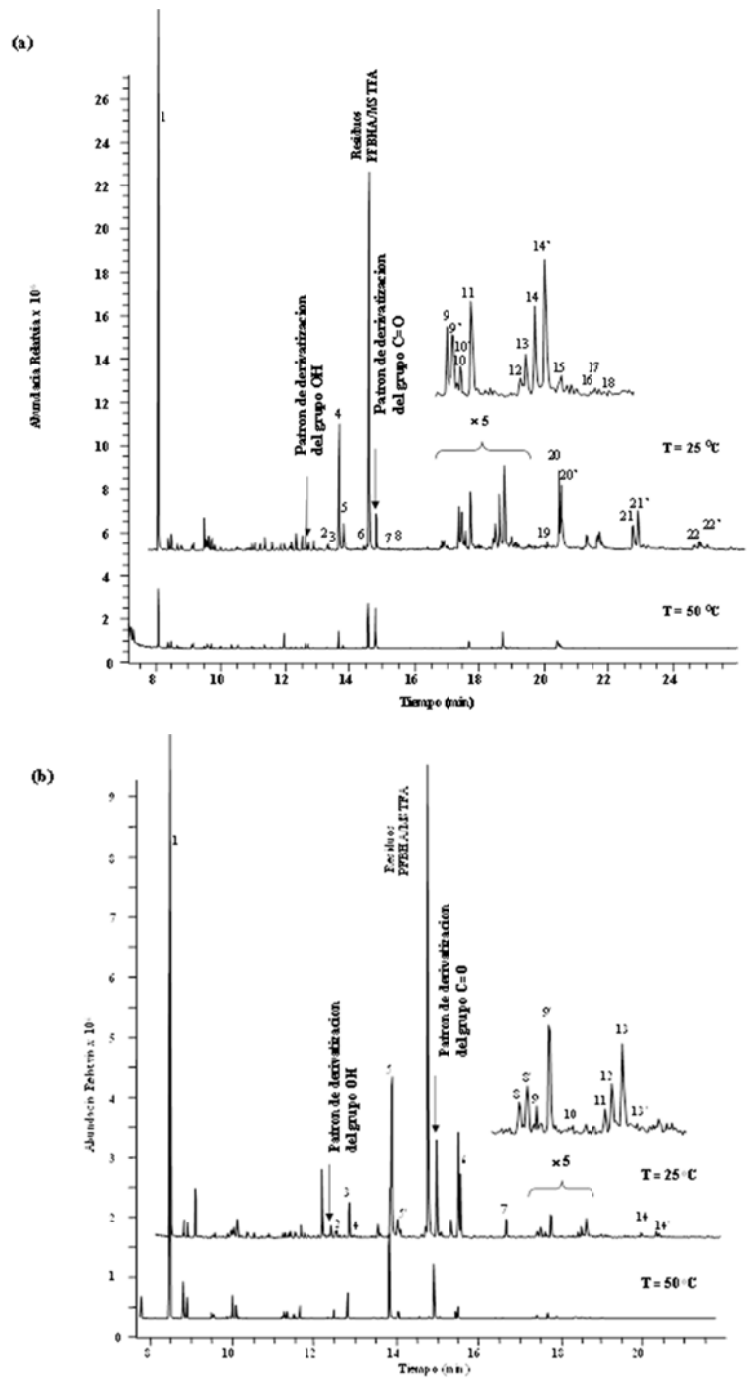
Para alcanzar este objetivo, se disponía de cierta información sobre la composición del material particulado orgánico secundario generado a partir de monoterpenos. Aunque el porcentaje de masa resuelto sigue siendo inferior al 50% respecto del carbono orgánico total, estudios previos han revelado la presencia de una amplia variedad de productos semi-volátiles [126]. Además, el **mecanismo de formación** de productos condensados ha sido ampliamente discutido en varios artículos [117,139,213,214,217]. Brevemente, la reacción de ozonólisis con los monoterpenos se inicia con la adición del O<sub>3</sub> sobre el ciclo, a través del doble enlace para formar un ozónido primario, seguida de una reversión concertada del ciclo para producir un compuesto carbonílico llamado intermediario Criegee. Las reacciones posteriores producen diferentes compuestos oxigenados que se distribuyen entre la fase gas y la fase particulada. Por lo tanto, de todos los productos formados los más

susceptibles de ser perdidos por volatilización o descomposición térmica en el sistema TEOM serán los compuestos oxigenados que retengan la estructura del anillo y los compuestos lineales procedentes de la apertura del anillo, así como compuestos monoméricos y oligoméricos.

Las pérdidas de la concentración másica en función de la temperatura se estimaron simulando el **proceso de calentamiento** que sufre el filtro de muestreo del monitor TEOM. Este protocolo se basó en el funcionamiento de un monitor TEOM diferencial [150], nueva generación propuesta de monitores MOD, y de un sistema de medición dinámica en filtros [151]. En ambos instrumentos, la masa efectiva se mide por la sustracción de las respuestas, alternando entre dos ciclos (masa total / contribución después de la vaporización). Para ello, el material particulado orgánico producido se registró con el sistema TEOM y se recogió de forma simultánea mediante un sistema fuera de línea con un filtro de fibra de vidrio. Se seleccionaron cortos períodos de muestreo con el fin de evitar artefactos debidos a la adsorción o alteraciones en el material retenido. Cada filtro se dividió inmediatamente en dos partes: una mitad del filtro se analizó directamente y la otra mitad del filtro se calentó reproduciendo el dispositivo TEOM. Los resultados obtenidos por gravimetría durante el calentamiento y por el análisis en paralelo de filtros dopados con una mezcla de compuestos estándar (filtros de control) indicaron la excelente reproducibilidad del protocolo de trabajo propuesto.

La **determinación de los compuestos oxigenados multifuncionales**, implicada en las pérdidas observadas, se basó en el procedimiento desarrollado en esta tesis. Los cromatogramas típicos de los productos oxigenados presentes en las partículas se muestran en la Figura 34. Junto a los productos esperados, se detectaron nuevos compuestos cuya identificación se basó tanto en el análisis de compuestos patrón como en comparaciones con librerías y datos publicados [117,124,126,141,142,213,217,218]. Estos compuestos fueron considerados tentativos, ya que no están disponibles comercialmente son difíciles de sintetizar. Los productos detectados en la ozonólisis de los tres biogénicos seleccionados y sus correspondientes pérdidas entre las muestras conservadas a 25 °C y aquellas calentadas a 50 °C se recogen en la Tabla 27 ( $\alpha$ -pineno), Tabla 28 ( $\beta$ -pineno) y Tabla 29 (limoneno).





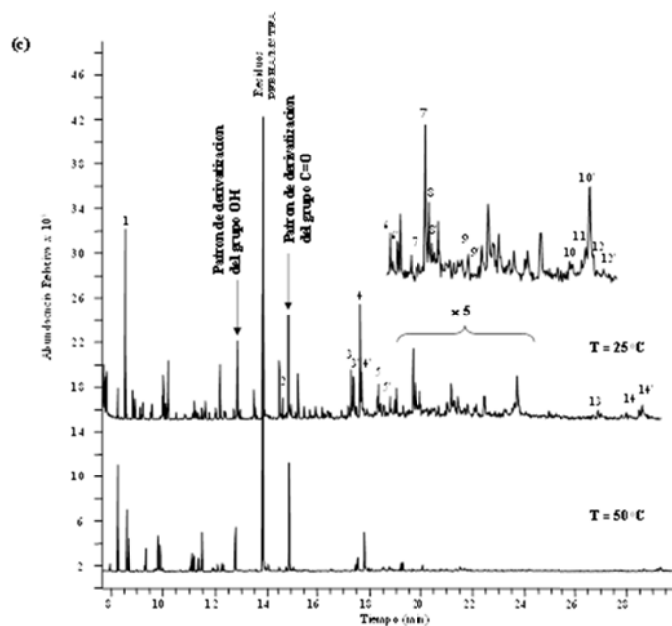


Figura 34. Cromatogramas extraídos ( $m/z$  73, 181) con los principales productos condensados identificados a 25 °C y 50 °C. (a) Experimento del  $\alpha$ -pineno (128 ppb y  $O_3$  425 ppb), (b) Experimento del  $\beta$ -pineno (130 ppb y  $O_3$  474 ppb) y (c) Experimento del limoneno (95 ppb y  $O_3$  440 ppb).

**Tabla 27. Pérdidas de los compuestos semi-volátiles en el material particulado procedente de la ozonólisis del  $\alpha$ -pineno.**

		<b>Producto de degradación</b>	<b>PM</b>	<b>FM</b>	<b>t.r (min)</b>	<b>% pérdidas</b>
	Pat	Formaldehído	30	CH <sub>2</sub> O	5,87	85 ± 8
	Pat	Acetaldehído	44	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	7,29	95 ± 4
1	Pat	Acetona	58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	8,05	88 ± 7
		Hidroxi-144	144	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> /C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	11,56	78 ± 6
		Hidroxi-158	158	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> /C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	11,82	78 ± 8
		Hidroxi-158	158	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> /C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	12,15	89 ± 4
		Hidroxi-158	158	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	12,29	70 ± 9
2	Tent	2-Isopropil-1,2-dihidroxiбутanol	148	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	13,39	99 ± 4
3	Pat	Ácido norpinónico	172	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	13,43	54 ± 12
4	Tent	Ácido 3-(2-Hidroxi-etil)-2,2-dimetilciclobutano carboxílico	172	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	13,64	79 ± 5
5	Tent	Ácido 3-Isopropilpentanedioico	174	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	13,96	92 ± 4
		Ácido-186	186	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	14,30	39 ± 10
6	Pat	Ácido pinónico	186	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	14,57	84 ± 5
7	Tent	Ácido 3-carboxiheptanedioico	204	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	15,39	92 ± 4
8	Pat	$\alpha$ -Pineno óxido	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	15,50	94 ± 3
9	Pat	Glioxal 1° pico (polímero)	58	(C <sub>2</sub> HO)n	17,35	91 ± 4
9'		2° pico	58		17,43	97 ± 4
10	Pat	Metilglioxal 1° pico (polímero)	72	(C <sub>3</sub> HO)n	17,48	99 ± 4
10'		2° pico	72		17,51	94 ± 3
11	Pat	Ácido norpinónico	170	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	17,73	94 ± 3
12	Tent	Ácido norpinálico	156	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	18,39	91 ± 4
13	Tent	Ácido pinálico	170	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	18,46	97 ± 5
14	Pat	Ácido pinónico 1° pico	184	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	18,59	95 ± 4
14'		2° pico	184		18,72	92 ± 6
15	Tent	Ácido 3-acetilpentanedioico	174	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	18,93	95 ± 5
16	Tent	Ácido hidroxi-norpinónico / hidroxi-pinálico	186	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	19,44	87 ± 7
17	Tent	Ácido hidroxi-norpinónico / hidroxi-pinálico	186	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	19,46	87 ± 7
18	Pat	Norpinonaldehído	154	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	19,66	99 ± 2
19	Tent	2,2-dimetil-ciclobutil-1,3-dicarboxaldehído	140	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	20,21	92 ± 4
20	Tent	Ácido hidroxi-pinónico 1° pico	200	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	20,42	86 ± 5
20'		2° pico	200		20,46	85 ± 5
		Carbonilo-154 1° pico	152	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	21,62	95 ± 6
		2° pico	152		21,69	94 ± 5
21	Pat	Pinonaldehído 1° pico	168	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	22,70	100 ± 0
21'		2° pico	168		22,86	99 ± 2
22	Tent	Hidroxipinonaldehído 1° pico	184	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	24,53	94 ± 5
22'		2° pico	184		24,73	93 ± 5

IV.2 Caracterización del material particulado procedente de monoterpenos e isoprenos

**Tabla 28. Pérdidas de los compuestos semi-volátiles en el material particulado procedente de la ozonólisis del  $\beta$ -pineno.**

	<b>Producto de degradación</b>	<b>PM</b>	<b>FM</b>	<b>t.r (min)</b>	<b>% pérdidas</b>
	Pat Formaldehído	30	CH <sub>2</sub> O	5,87	87 ± 5
	Pat Acetaldehído	44	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	7,29	78 ± 8
1	Pat Acetona	58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	8,05	91 ± 7
	Hidroxi-144	144	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> /C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	11,56	91 ± 7
	Hidroxi-158	214	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> /C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	11,82	99 ± 1
	Hidroxi-158	158	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> /C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	12,15	91 ± 5
	Hidroxi-158	158	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	12,29	94 ± 6
2	Tent 2-Isopropil-1,2-dihidroxi-butanol	148	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	13,39	99 ± 1
3	Pat Ácido norpinico	172	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	13,43	75 ± 8
4	Tent Ácido 3-(2-Hidroxietil)-2,2-dimetilcicolobutane carboxílico	172	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	13,64	62 ± 7
	Tent Ácido Hidroxi-norpinónico / OH-pinálico	186	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	14,19	40 ± 8
	Ácido-186	186	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	14,30	
5	Pat Ácido pínico	186	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	14,57	91 ± 6
	Carbonil-188	188	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	15,19	58 ± 7
6	Pat Norpinona pico 1	138	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	15,38	82 ± 6
6'	Pat Norpinona pico 2	138	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	15,41	83 ± 6
7	Tent 2-Hidroxi-norpinona	154	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	16,56	48 ± 8
	Tent Ácido dihidroxipinónico	216	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	16,94	76 ± 7
8	Pat Glioxal 1° pico (polímero)	58	(C <sub>2</sub> HO)n	17,35	82 ± 6
8'	2° pico	58		17,43	74 ± 8
9	Pat Metilglioxal 1° pico (polímero)	72	(C <sub>3</sub> HO)n	17,48	100 ± 0
9'	2° pico	72		17,51	81 ± 9
10	Pat Ácido norpinónico	170	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	17,73	91 ± 6
11	Tent Ácido norpinálico	156	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	18,39	50 ± 8
12	Tent Ácido pinálico	170	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	18,46	88 ± 7
13	Pat Ácido pinónico 1° pico	184	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	18,59	80 ± 7
13'	2° pico	184		18,72	76 ± 8
14	Tent Ácido hidroxipinónico 1° pico	200	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	20,42	90 ± 6
14'	2° pico	200		20,46	88 ± 6

**Tabla 29. Pérdidas de los compuestos semi-volátiles en el material particulado procedente de la ozonólisis del limoneno.**

	<b>Producto de degradación</b>	<b>PM</b>	<b>FM</b>	<b>t.r (min)</b>	<b>% pérdidas</b>
Pat	Formaldehído	30	CH <sub>2</sub> O	5,87	97 ± 3
Pat	Acetaldehído	44	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	7,29	90 ± 6
1	Pat Acetona	58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	8,05	94 ± 5
2	Ácido limónico	186	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	14,57	94 ± 5
	Ácido-186	186	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	15,42	81 ± 6
	Ácido-172	172	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	15,87	94 ± 5
3	Pat Glioxal 1° pico (polímero)	58	(C <sub>2</sub> HO)n	17,35	83 ± 8
3'	2° pico	58		17,43	100 ± 0
4	Pat Metilglioxal 1° pico (polímero)	72	(C <sub>3</sub> HO)n	17,48	74 ± 5
4'	2° pico	72		17,51	75 ± 5
5	Ácido Limonálico 1° pico	170	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	18,40	91 ± 6
5'	2° pico	170		18,43	87 ± 6
6	Ácido 3-acetilpentanedioico 1° pico	174	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	18,90	100 ± 0
6'	2° pico	174		19,00	80 ± 6
7	Ácido 3-acetilhexanedioico 1° pico	188	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	19,57	84 ± 6
7'	2° pico	188		19,84	99 ± 1
8	Ácido limonónico 1° pico	184	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	19,92	100 ± 0
8'	2° pico	184		20,06	100 ± 0
9	Cetolimononaldehído 1° pico	170	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	20,97	90 ± 7
9'	2° pico	170		21,02	78 ± 8
	Ceto ácido-158 1° pico	158	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	22,45	100 ± 0
	2° pico	158		22,78	100 ± 0
10	7-OH limononaldehído 1° pico	184	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	23,90	100 ± 0
11	Ácido - limononaldehído	172	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	24,01	95 ± 4
10'	7-OH limononaldehído 2° pico	184	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	24,06	100 ± 0
12	Ácido ketolimonínico 1° pico	186	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	24,13	98 ± 2
12'	2° pico	186		24,21	92 ± 6
	Ceto ácido-188	188	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	25,39	99 ± 1
13	Nor-limononaldehído	154	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	27,60	89 ± 5
14	Limonaldehído 1° pico	168	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	28,47	95 ± 5
14'	2° pico	168		28,63	75 ± 7
	Carbonilo 168 1° pico	168	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	29,16	87 ± 6
	2° pico	168		29,24	85 ± 5

El proceso de calentamiento del filtro indujo una pérdida significativa en todos los productos semi-volátiles. Los productos mayoritarios de la ozonólisis del  $\alpha$ -pineno fueron el ácido pínico, el pinonaldehído, el ácido pinónico, el ácido norpinónico y el ácido hidroxipinónico, cuyas pérdidas se establecieron entre el 84% y el 100%. Los principales productos de  $\beta$ -pineno fueron la norpinona, el ácido pinónico, el ácido pínico, la 2-hidroxinorpinona, el ácido norpinónico y el ácido norpínico, oscilando las pérdidas entre el 48 y el 91%. Por último, los principales productos del limoneno fueron el limononaldehído, el ácido limonónico, el 7-OH-limonoaldehído y el ceto limononaldehído, y las pérdidas fueron en el rango entre el 78% y el 100%. Por otra parte, los nuevos compuestos identificados sufrieron pérdidas por evaporación que fluctuaron entre el 37% y el 100%.

Aunque la masa total perdida del material particulado no se caracterizó completamente, nuestros resultados apoyan la hipótesis de que el monitoreo con el sistema de muestreo del monitor TEOM a altas temperaturas provoca pérdidas diferentes en función de la composición específica del material particulado que se muestree.

#### IV.2.3.4 ANÁLISIS DE LA CORRECCIÓN DE LAS MEDIDAS DEL SISTEMA TEOM

Las tendencias de evaporación obtenidas en el simulador atmosférico EUPHORE proporcionan información valiosa para proponer recomendaciones generales para la **corrección** de los valores de concentración másica del material particulado atmosférico generados por los instrumentos TEOM de las redes de calidad del aire. En esta línea, ha sido amplia y previamente descrita una variable de subestimación en el carbono orgánico medido en varias campañas de campo que emplearon diversos monitores de partículas [155,219]. También se ha publicado que la concentración perdida de compuestos semi-volátiles en partículas era inferior a la contribución del material particulado orgánico secundario en el material particulado total y que la diferencia mostró una destacada variación inter-día [151]. Un ejemplo en concreto de subestimación serían las medidas de las partículas en regiones rurales o forestales, y en especial selvas donde el PM se compone en una alta concentración de compuestos secundarios de biogénicos. En este caso los datos obtenidos por el sistema TEOM serían totalmente inexactos, aunque se incluyera el

factor de corrección general (*valor de 1,3*). Por lo tanto, debido a la amplia variación en la contribución de compuestos semi-volátiles en la composición del material particulado, se puede afirmar que no es posible proponer un único factor de corrección. Por ello, se pueden proponer diferentes estrategias para minimizar los errores en los valores de la concentración másica:

- La exacta estimación del error de concentración másica debería tener en cuenta los procesos de evaporación bajo las condiciones de trabajo. Sin embargo, la presión de vapor de cada compuesto orgánico depende de su estructura (por ejemplo, el número de átomos de carbono, la naturaleza química, las posiciones de las ramificaciones, etc). En este sentido, la reducción de la masa puede ser modelizada como la suma de las pérdidas por volatilización teniendo en cuenta los coeficientes de partición gas/partícula individuales en función de temperatura [119,216]. Por lo tanto, la combinación de **factores individuales** en función de la composición química puede proporcionar un factor de corrección específico de los datos del sistema TEOM para cada condición de muestreo, o al menos para cada localización.

- Otra opción, más sencilla que la anterior, consiste en clasificar los componentes del material particulado en las principales familias químicas y asignar su contribución en las pérdidas de partículas, la estimación de un **factor promedio**, en lugar de los factores individuales. Esto se basa en el hecho de que la presión de vapor depende en gran medida el número y tipo de funciones oxigenadas. Como han demostrado los datos, el error del sistema TEOM fue alcoholes > compuestos carbonílicos > ácidos carboxílicos. Esta observación experimental se interpreta por la formación de enlaces de hidrógeno lo que reduce su volatilidad.

- Por último, los factores de corrección deberían ser también dependientes de las **condiciones atmosféricas**. Un mayor progreso en la reacción de ozonólisis incrementará la presencia de compuestos multi-oxigenados [214,220]. Por lo tanto, el factor de corrección se espera que sea menor cuando exista una alta concentración de ozono atmosférico, ya que los productos condensados presentes tendrán menor presión de vapor.

#### IV.2.3.5 EXTRAPOLACIÓN AL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Esta sección recoge el estudio sobre las implicaciones que poseen los resultados experimentales obtenidos con una cámara de simulación en las medidas de material particulado atmosférico. El punto de partida es que la estimación de las pérdidas como porcentaje total de materia particulada ambiental es extraordinariamente difícil [20]. Las principales razones son que la concentración de compuestos orgánicos semi-volátiles depende de una suma compleja de factores ambientales y su determinación individual mediante las técnicas de análisis disponibles está incompleta. Las **aproximaciones** se pueden dividir en: simular o modelizar la capacidad de los precursores biogénicos para generar productos condensados, medir los compuestos orgánicos semi-volátiles totales y medir las distintas especies.

- La contribución total en la concentración másica en partículas debida a los precursores ( $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno y limoneno) se ha calculado en base a experimentos realizados en cámaras atmosféricas, indicando que el **rendimiento en material particulado** para terpenos varía desde un 5 hasta un 40% [119].

- La **contribución total** de compuestos orgánicos semi-volátiles en ambiente se ha medido en campañas de campo [151,152,219,221]. El porcentaje varió desde un 7 hasta un 17% en localizaciones urbanas/rurales y dos o tres veces superiores para las zonas forestales. Sin embargo, los valores promedio son altamente dependientes de la ubicación del muestreo y estación.

- Muy pocos estudios describen la **concentración de los productos de degradación** en las muestras recogidas en cámaras de simulación o en campañas de campo. La contribución en la masa total de unos pocos productos de degradación ha sido descrita en bosques de *Eucalyptus globulus* en Portugal [222]. Las concentraciones oscilaron: pinonaldehído (0,03 - 8,9)%, nopinona (0,01-1,47)%, ácido cispinónico (1,23 - 29,03)%, ácido transpinónico (0,41 - 11,48)%, ácido cisnorpinónico (0,02 - 4,05)% y el ácido transnorpinónico (0,01 - 2,30)%. Los mismos productos de degradación contribuyeron en distinta proporción en las muestras recogidas en bosques de coníferas en Alemania [223]. Las concentraciones fueron: pinonaldehído (0,007 -



0,13)%, ácido norpínico (0,001 - 0,011)%, ácido pinónico (0,006-0,040)%, ácido norpinónico (0,003 - 0,015) % y ácido pínico (0,005 a 0,107)%. Además, el ácido 3-isopropilpentanedioico, el ácido 3-acetilpentanedioico, el ácido 3-carboxiheptanedioico, el 3-acetilhexanedioico, el ácido 2-isopropil-1,2-dihydroxibutanol y el ácido 3-(2-hidroxi-etil)-2,2-dimetil-ciclobutanocarboxílico fueron identificados variando su contribución a la masa total del material particulado desde el 0,02 % hasta el 0,1% [142].

Por todo ello, la contribución total de material orgánico semi-volátil en las emisiones de monoterpenos se puede esperar de 5 a 40% en el material particulado atmosférico. La contribución individual de los productos de degradación debe variar desde un 0,01% hasta un 12%. Entonces, en las medidas del sistema TEOM a temperaturas de muestreo altas se produce una **subestimación** de la concentración másica de material particulado ambiental de entre un 2% y un 25%, asignable a la fracción orgánica.

Obviamente, se necesita más **investigación** para confirmar estas hipótesis y la correspondiente estimación del error. Al igual que con el nitrato amónico, se espera que otros componentes de la fracción inorgánica se vean afectados por una alteración de la distribución entre fase gas y fase condensada debido a los cambios de temperatura y de humedad ambiental. Con campañas de muestreo ambiental incluyendo la fracción inorgánica, se evaluarían otros factores que pueden introducir errores positivos y negativos y que en nuestro estudio bajo condiciones controladas se han evitado. Por ejemplo, las mediciones erróneas de la fracción orgánica de la ozonólisis de compuestos biogénicos se han relacionado con las diferencias observadas en la monitorización durante periodos estacionales (verano / invierno) [152]. En cualquier caso, tal como se ha discutido en la sección anterior, la principal conclusión obtenida con estos resultados y extrapolable a medidas ambientales es que el uso de un coeficiente único no es adecuado para la corrección de las pérdidas de compuestos semi-volátiles durante las mediciones de la concentración másica del material particulado atmosférico mediante los instrumentos TEOM.

#### IV.2.4 MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTE DE MUESTRAS AMBIENTALES

La metodología de derivatización de los grupos funcionales de compuestos multi-oxigenados, desarrollada y validada en las cámaras de simulación EUPHORE, fue aplicada a muestras ambientales de material particulado atmosférico. Se analizaron 36 muestras de tres localizaciones seleccionadas de la Comunidad Valenciana, a lo largo de todo un año. Se detectaron un total de 70 compuestos multi-oxigenados, siendo 57 de ellos identificados con patrones comerciales y 13 de ellos fueron identificados como tentativos. Algunos de estas especies tentativas no habían sido descrito anteriormente en muestras atmosféricas. La Tabla 30 recoge un listado con una selección de los compuestos multi-oxigenados presentes en el material particulado atmosférico muestreado.

El análisis de los datos mostró que la **estacionalidad** fue un factor relevante en las localizaciones de Valencia y Alicante donde los valores máximos se registraron en otoño cuando la actividad del tráfico y de la combustión de calefacciones fue elevada y con suficiente radiación solar para dar lugar, por reacción fotoquímica, a una mayor concentración de ácidos carboxílicos de cadena lineal larga. La proximidad a una zona industrial en los muestreos realizados en Castellón originó valores similares en cualquier estación del año.

Las **concentraciones** de los compuestos identificados se encuentran en el rango de  $0,1 \text{ ng m}^{-3}$  a  $20 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ . Estos valores están de acuerdo con los obtenidos para aquellos compuestos medidos por otros investigadores en áreas urbanas. Las excepciones son el ácido oxálico y ácido malónico siendo un orden de magnitud inferior. Los ácidos dicarboxílicos son los compuestos más abundantes, siendo atribuible a la relación entre el tráfico, emisión de hidrocarburos aromáticos y sus reacciones de foto-oxidación. Otro resultado relevante son los altos niveles registrados para el levoglucosan, compuesto directamente relacionado con la quema de biomasa y procesos de combustión de madera [224]. Estos resultados muestran como la aplicación de la metodología desarrollada está permitiendo elaborar un mapa sobre la composición química del material particulado orgánico secundario de la Comunidad Valenciana.

**Tabla 30. Compuestos multi-oxigenados detectados en la 36 muestras recogidas en la Comunidad Valenciana.**

<b>Compuesto</b>	<b>PM</b>	<b>FM</b>	<b>t.r (min)</b>	<b>Casos positivos</b>
Fenol	94	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	6,57	32
Ácido oxálico	90	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,47	36
o-Cresol	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	7,73	15
m-Cresol	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	7,94	13
p-Cresol	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	8,05	13
Benzilalcohol	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	8,08	9
Ácido malónico	104	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	8,51	34
Ácido benzoico	122	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	9,50	33
Ácido n-hidroxi-glutárico	148	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	9,39	34
Ácido octanoico	144	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	9,58	5
Ácido maléico	116	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	9,97	32
Resorcinol	110	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10,25	17
Ácido succínico	118	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	10,10	34
Pirocatecol	110	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10,30	14
Ácido glutárico	132	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	11,32	31
Hydroquinona	110	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	11,50	13
Ácido 2-metilglutárico	146	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	11,60	28
Ácido 3-metilglutárico	146	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	11,72	36
Ácido málico	134	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	12,20	33
Ácido 4-oxopimélico	174	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	12,29	25
Ácido adípico	146	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	12,59	36
Ácido C9-carboxílico	186	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	13,03	30
Ácido C8-carboxílico	172	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	13,26	29
Ácido pimélico	160	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	13,94	36
Levoglucosan	162	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	14,80	35
Ácido ftálico	166	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	15,04	30
Ácido C12-carboxílico	200	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	15,09	16
Ácido sebáico	202	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	15,29	31
Ácido azelaico	188	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	15,93	35
Ácido mirístico	228	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	16,68	36
Ácido pentadecanoico	242	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	17,63	35
Ácido palmitoleico	254	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	18,46	34
Ácido palmítico	256	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	18,64	34
Ácido margárico	270	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	19,47	28
Ácido tetradecanoico	258	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	19,91	36
Ácido linoléico	280	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	20,18	34
Ácido oléico	282	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	20,09	32
Ácido esteárico	284	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	20,46	30
Ácido C19-carboxílico	302	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	20,08	12
Ácido nonadecanoico	298	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	21,49	31
Ácido C19-carboxílico	304	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	21,07	7
Ácido C12-carboxílico	228	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	21,22	6
Ácido C19-carboxílico	296	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	22,13	7
Ácido eicosanoico	312	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	22,62	26
Ácido heneicosanoico	326	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	23,60	27
Ácido docosanoico	340	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	24,97	17
Ácido tricosanoico	354	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	24,73	24
Ácido C25-carboxílico	382	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	26,72	31

### IV.2.5 IMPLICACIONES ATMOSFÉRICAS

Una mejor comprensión de los procesos de degradación atmosférica de los contaminantes implica el desarrollo de *protocolos de análisis eficaces*. Nuestra metodología GC-MS previa derivatización de los grupos funcionales multi-oxigenados mediante PFBHA/MSTFA, ha mejorado la detección y cuantificación de estos contaminantes secundarios que son productos de diferentes reacciones de degradación: ozonólisis y fotoquímicas. Con ello, se han logrado detectar incluso pequeñas moléculas que contienen grupos hidroxilo, carbonilo y/o grupos carboxilo que no podían ser determinadas con las metodologías anteriormente disponibles.

Estas ventajas, combinadas con el uso del fotorreactor de alto volumen, EUPHORE, han permitido mejorar el conocimiento sobre la foto-oxidación del isopreno. Destacar que se ha ampliado el número de productos orgánicos secundarios identificados, *aumentando la fracción de material particulado orgánico cuantificado*.

Por otro lado, se ha demostrado que el sistema TEOM, que es un instrumento aceptado internacionalmente para **la monitorización de la calidad del aire**, introduce una importante subestimación en las concentraciones máscas del material particulado registradas – ya ampliamente conocidas y corregidas para la volatilización del nitrato amónico. De hecho los datos obtenidos con sistemas TEOM están obligados en la CE a ser corregidos mediante intercomparación in situ con el mátido de referencia EN1234, desde 2004. Sin embargo, este estudio aporta valiosa información sobre el *sesgo causado por la temperatura* de funcionamiento, en la *medición de la fracción orgánica*. Una vez eliminados los efectos de las múltiples fuentes, las variaciones de las condiciones meteorológicas y la humedad relativa, los resultados obtenidos han demostrado una pérdida significativa de material particulado orgánico generado a partir de destacados contaminantes biogénicos. Aproximadamente corresponde al **40 % en la masa** total cuando el sistema TEOM opera a 50 °C, temperatura de trabajo en los instrumentos empleados con fines de monitorización ambiental. También se han estimado las pérdidas para varios productos oxigenados semi-volátiles debido a su distribución entre fase gas y particulada.

Cuando se combinan los resultados del presente estudio con la producción global de material particulado orgánico secundario procedente de la oxidación de compuestos biogénicos, se pone de manifiesto que las medidas de las concentraciones de material particulado registradas en las redes de Vigilancia de Calidad del Aire que emplean el TEOM pueden poseer un error notable. Algunos investigadores ya habían asociado este problema a la monitorización del material particulado [151,155,219]. Pero es en el presente estudio cuando se ha profundizado en obtener datos experimentales sobre las especies semi-volátiles especialmente implicadas. Se han observado relevantes pérdidas en compuestos como el ácido pinico, ácido pinónico, ácido norpinico, ácido norpinónico y limonaldehído que son componentes importantes del material particulado atmosférico cuya fuente directa es la ozonólisis de monoterpenos. Las conclusiones sobre el origen y el impacto de la subestimación inciden en la necesidad de una **revisión de los instrumentos** a emplear y contribuyen claramente en el desarrollo técnico de los programas de seguimiento de la contaminación del aire, por ejemplo, facilitando la selección de estrategias de muestreo.

Finalmente, la aplicación de la metodología basada en la derivatización de los grupos funcionales multi-oxigenados a muestras ambientales de la Comunidad Valenciana, está permitiendo conocer las especies mayoritarias y establecer empíricamente conexiones entre los diferentes **orígenes y focos** con los productos o especies trazadoras, observándose incluso algunas variaciones estacionales.

Los resultados de este capítulo refuerzan la hipótesis principal de trabajo de la presente tesis que es la importancia de obtener información tipo **huella dactilar** para caracterizar correctamente las partículas ambientales y emplear distintos sistemas analíticos y metodologías para lograr este fin.



## SECCIÓN IV.3

### CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTE DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

*En este capítulo se exponen los resultados y discusión de la caracterización del material particulado procedente de las degradaciones foto-químicas del tolueno en presencia de óxidos de nitrógeno y del benceno en diferentes condiciones oxidativas. Para ello, se analizó las propiedades físicas y composición de las partículas y su relación con la fase gaseosa. También, se realizó un análisis multi-generacional benceno-fenol-catecol para poder obtener información sobre el mecanismo de reacción. El estudio se centró especialmente en los compuestos multi-oxigenados determinados con el método desarrollado en el capítulo anterior.*

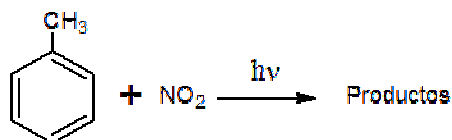
*Relevancia atmosférica: sección I.5.3*

*Muestreo: secciones III.2.2*

*Desarrollo metodología: sección III.4.4*

### IV.3.1 MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTE DE LA OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DEL TOLUENO

El objetivo era mejorar la descripción de los compuestos multi-oxigenados presentes en el material particulado que son generados durante la foto-oxidación del tolueno. Se seleccionaron condiciones de concentración constante y baja de  $\text{NO}_x$  (simulación de contaminación por emisiones del tráfico), en lugar de una adición elevada de  $\text{NO}_x$  (simulación de contaminación por una fuente puntual). El primer caso es más representativo de las localizaciones con emisiones de tolueno más frecuentes, es decir, zonas urbanas o industriales ligeras.



#### IV.3.1.1 FORMACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO

La concentración máscica máxima de formación de material particulado en estas condiciones experimentales, se obtuvo 3,6 horas después del inicio de la reacción, siendo de  $1260 \mu\text{g m}^{-3}$ . El rendimiento del aerosol fue 33% (Figura 35). Se calculó utilizando la concentración de precursor (FTIR) y la concentración del material particulado (SMPS) corregidos ambos por procesos de dilución y pérdidas en las paredes, entre el inicio y el máxima de formación.

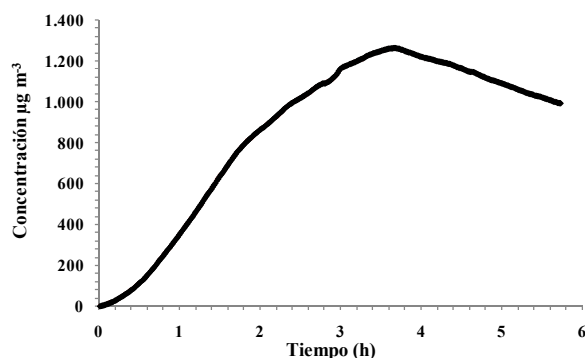
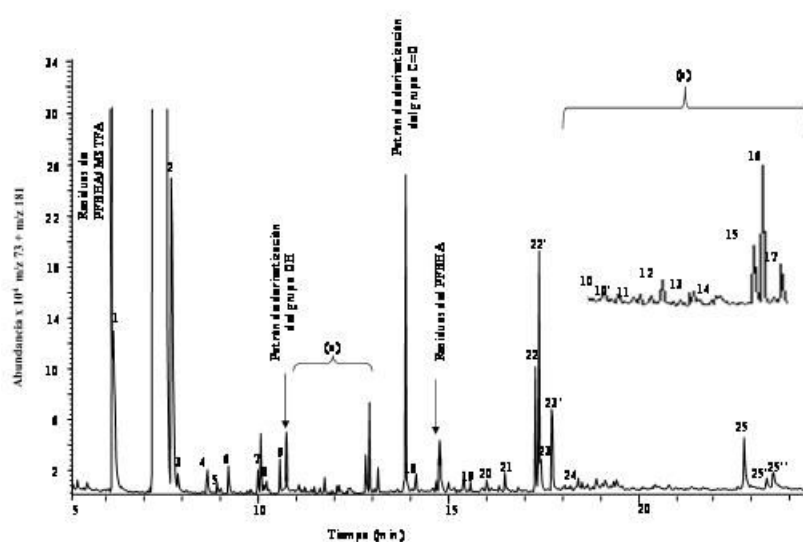


Figura 35. Perfil de concentración máscica del material particulado procedente de la degradación del tolueno (foto-oxidación a bajo  $\text{NO}_x$ ) medido con el sistema TEOM.



### IV.3.1.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA: RESULTADOS CUALITATIVOS

Se aplicó el método desarrollado para determinar los **compuestos multi-oxigenados**, basado en la derivatización de sus grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo y detección mediante GC-MS (Figura 36).

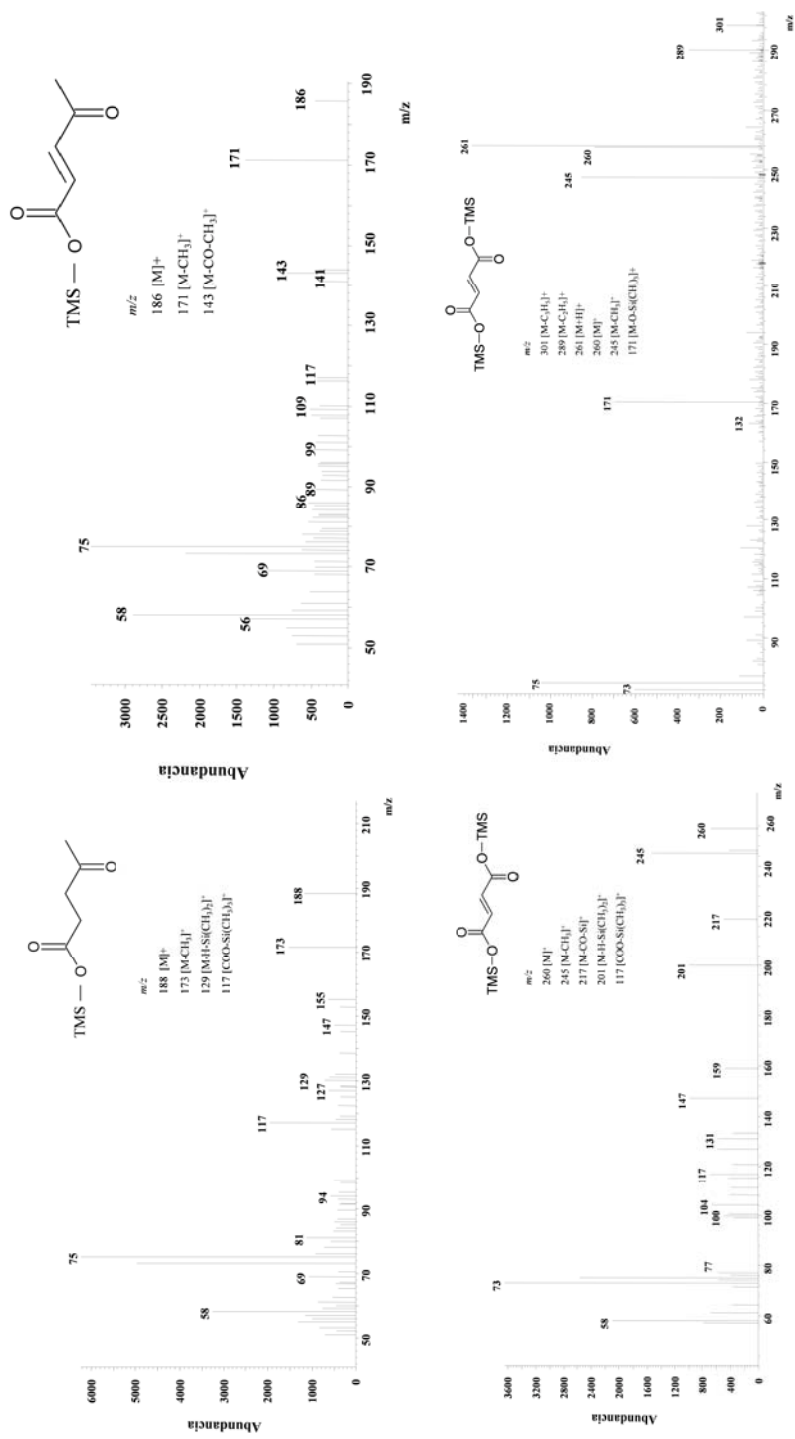


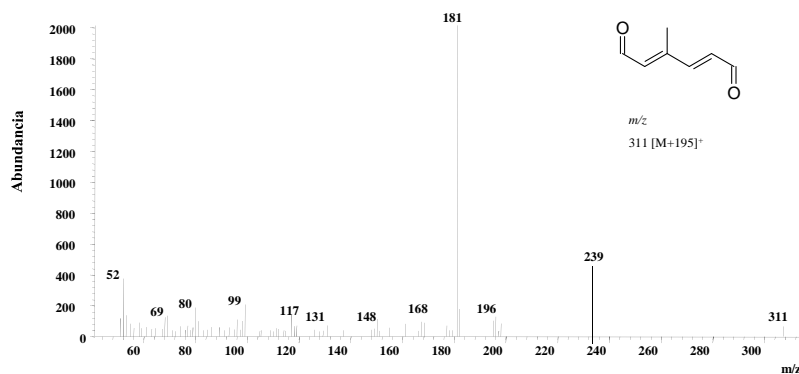
**Figura 36.** Cromatograma extrayendo los fragmentos  $m/z$  73+181 para una muestra de material particulado obtenida en la foto-oxidación del tolueno.

Los compuestos multi-oxigenado observados se clasificaron como productos con retención o apertura del anillo aromático y en las categorías de estándar, tentativo y desconocido, según el grado de fiabilidad en la asignación de su estructura. Los espectros de masas de los **tentativos** se recogen en la Figura 37.

**Isómeros del ácido *n*-oxopentanoico.** El patrón de fragmentación del compuesto derivatizado es:  $m/z$  188, 173, 129, 117 y 73 que correspondieron a  $[M]^+$ ,  $[M-15]^+$ ,  $[M-59]^+$ ,  $[\text{COO-Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ , y  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ . El grupo carbonilo de este ácido oxocarboxílico procedente de la apertura del anillo (MW 116), debe estar en la posición C2 o C3 ya que su espectro de MS es similar al del compuesto de referencia de ácido 4-oxopentanoico, sin embargo, apareció en un tiempo de retención diferente. Por otra parte, el homólogo insaturado ácido *n*-oxopentanoico se observó a 8,1 min.

IV.3 Caracterización del PM atmosférico procedente de hidrocarburos aromáticos





**Figura 37. Espectros de masas obtenidos de los productos derivatizados de la foto-oxidación del tolueno. (a) Ácido *n*-oxopentanoico, modo IE, (b) Ácido oxopentenoico, modo IE (c) Ácido butenedioico, modo IE, (d) Ácido butenedioico, modo IQ, (e) Metilmuconaldehído modo IE.**

**Ácido butenedioico.** El espectro de masas del compuesto mostró los fragmentos de  $m/z$ :  $260 [M]^+$ ,  $245 [M-15]^+$ ,  $217 [M-43]^+$ ,  $201 [M-59]^+$ ,  $117 [COO-Si(CH_3)_3]^+$ , y  $73 [Si(CH_3)_3]^+$ . La estructura de este ácido dicarboxílico doblemente derivatizado está de acuerdo con una elución 0,4 minutos después de que lo haga su homólogo saturado, el ácido succínico. El espectro de masas obtenido al aplicar la ionización química refuerza esta identificación del compuesto C4 ácido carboxílico y que se formó a partir de la apertura del anillo del tolueno. Sin embargo, a la vista de la intensidad de los fragmentos en el espectro de masas, no ha sido posible confirmar a que isómero (*cis* o *trans*) corresponde.

**Metilmuconaldehído.** El espectro de masas del producto derivatizado mostró básicamente el fragmento  $m/z$   $311 [M]^+$  y los característicos de la derivatización del PFBHA  $m/z$  195, 181 y 116  $[M-181]^+$ . En estudios anteriores, se propuso el muconaldehído como un precursor intermedio de material particulado orgánico secundario, en la foto-oxidación del benceno [157]. Sin embargo, es la primera vez que se ha determinado experimentalmente este homólogo metilado. En este caso sólo, se ha observado uno de los picos - la derivatización mediante PFBHA genera oximas isómeras estructurales -, sin embargo en este caso probablemente ambas co-eluyan, como ocurre en otras ocasiones (e.j. benzaldehído).

Algunos de los compuestos multi-oxigenado observados han sido **detectados en estudios anteriores** [19,135,136]. Los productos de reacción con *retención del anillo* en su estructura se formaron en las etapas iniciales de la reacción de foto-oxidación. El p-cresol se formó a partir de un ataque inicial del radical OH, por otra parte, la adición de NO<sub>2</sub> al anillo aromático oxidado condujo a la formación de 4-nitrofenol, 2-metil-5-nitrofenol, 3-metil-4-nitrofenol y 2-metil-4-nitrofenol. Además, la pequeña cantidad de benzaldehído y la alta concentración de ácido benzoico registradas indica que el benzaldehído formado inicialmente continuó reaccionando con el radical OH, formando el radical peroxibenzoilque condujo a la formación del correspondiente ácido (benzoico). El avance de la reacción también generó la *apertura del anillo* dando productos lineales oxigenados, como glicolaldehído, hidroxiacetona, ácido n-oxopentenoico, ácido glioxílico y ácido metilglioxílico. El ácido glioxílico ya había sido identificado previamente en la foto-oxidación del tolueno [138]. La detección de glioxal y metilglioxal en la fase de partículas se interpretó como el resultado del proceso de escisión de compuestos poliméricos condensados u oligómeros, de estas dos especies [49]. Sin embargo, compuestos policetónicos e hidroxilpolicetónicos, descritos en estudios anteriores en condiciones de bajo NO<sub>x</sub> inicial no fueron detectados [225]. Esta ausencia podría ser debida a las diferentes condiciones de trabajo - adición constante de NO<sub>x</sub> -, menores concentraciones de tolueno y al empleo de la luz solar natural-.

Existen otros productos de degradación que han sido **determinados por primera vez** en este estudio. Las reacciones que condujeron a la formación de estos compuestos pueden deducirse a partir de los mecanismos descritos en la bibliografía [136,137]. Los productos que retienen la estructura del anillo aromático fueron: dos isómeros del dihidroxinitrotolueno debidos al ataque del radical OH y del NO<sub>2</sub>, y el 4-hidroxibenzaldehído, a partir de la adición OH en posición *para* al anillo del benzaldehído, que eluyeron a tiempos de retención de 16,19; 16,56 y 18,04 minutos, respectivamente. Además, el 2-metilbutendial - identificado mediante síntesis del patrón en el laboratorio- es resultado de la escisión oxidativa directa del anillo. El ácido malónico proviene de la oxidación de los productos carbonílicos tras la apertura del anillo y la detección del ácido succínico se explica por la oxidación del ácido 4-oxo-2-butenico, también detectado.

#### IV.3.1.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA: RESULTADOS CUANTITATIVOS

El uso de disoluciones de calibración para los compuestos patrón de compuestos similares para los compuestos tentativos, permitió estimar las concentraciones de los compuestos multi-oxigenados formados. Las concentraciones se presentan en la Tabla 31.

El **porcentaje identificado** en la fracción de material particulado orgánico secundario fue de 5,5% cuando se tiene en cuenta sólo las especies identificadas mediante patrones. Estos valores podrían aumentar hasta ~15% incluyendo los productos de degradación identificados como tentativos. Esto supone un incremento significativo respecto a los valores obtenidos en estudios previos [135,138]. Esta mejora puede atribuirse a diferencias en los experimentos de foto-oxidación, pero principalmente a la determinación de nuevos productos han sido por primera vez cuantificados en este estudio, cuyos derivados eluyeron al principio del cromatograma, que es la zona libre de artefactos aplicando la metodología desarrollada en esta tesis. En este sentido, la concentración másica del material particulado obtenido en nuestro experimento fue mayor que en Hamilton et al., 2005 [138], estudio que utiliza una concentración de tolueno inicial bastante similar, pero los niveles de NO<sub>x</sub> fueron el doble. Para la mayoría de compuestos con patrones disponibles (por ejemplo, el benzaldehído), los resultados en términos de concentración en ambos estudios fueron similares. Sin embargo, los niveles de compuestos como el ácido benzoico y 3-metil-4-nitrofenol fueron mayores en nuestro estudio. Nuestra metodología ha permitido además, la determinación de nuevas especies como ácido glioxílico, ácido 4-oxopentanoico y 4-hidroxibenzaldehído, al no observarse problemas de co-elución como en dicho estudio. Estas especies nunca habían sido descritas previamente en la foto-oxidación del tolueno y han sido confirmadas empleando patrones.

En resumen, se ha conseguido generar el material particulado secundario procedente de la degradación atmosférica del tolueno, simulando importantes emisiones hidrocarburos aromáticos y niveles de NO<sub>x</sub>, semejantes al tráfico urbano. En estas condiciones, se inducen rutas que conducen a la formación de los compuestos multi-oxigenados y de acuerdo con los resultados recopilados en nuestro estudio, el 80% de los productos presentan la apertura del anillo, siendo los más abundantes los ácidos oxo-carboxílicos y los ácidos dicarboxílicos.

IV.3 Caracterización del PM atmosférico procedente de hidrocarburos aromáticos

**Tabla 31. Concentraciones ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de los compuestos multi-oxigenados en el material particulado procedente de la foto-oxidación del tolueno.**

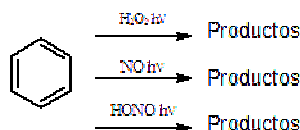
Compuesto		PM	FM	t.r (min)	$\mu\text{g m}^{-3}$
U102	Desconocido-102	102	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	5,12	-
1	Pat Formaldehído	30	CH <sub>2</sub> O	6,13	<LC
2	Tent Ácido C5-polihidroxicarboxílico	148	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	7,40	67,9
3	Ácido n-oxopentanoico*	116	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	7,93	0,6
4	Ácido n-oxopentenoico*	114	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	8,60	1,71
U1	Desconocido-1	-	-	8,70	-
5	Pat p-Cresol	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	8,83	0,7
6	Pat Ácido malónico	104	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	9,20	0,6
7	Pat Ácido benzoico	122	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	9,90	4,9
U2	Desconocido-2	-	-	9,95	-
8	Pat Ácido succínico	118	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	10,05	8,9
9	Pat Ácido butenedioico	116	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	10,32	7,9
10	Pat Glicolaldehído 1° pico	60	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,29	1,5
	2° pico			11,40	
11	Pat Hidroxiacetona	72	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	11,69	1,0
12	Pat Ácido glioxílico	74	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,14	<LC
13	Pat 4-Nitrofenol	139	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	12,38	0,9
14	Pat Ácido metil-glioxílico	88	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	12,49	<LC
15	Pat 2-Metil-5-nitrofenol	153	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	12,65	0,7
16	Pat 3-Metil-4-nitrofenol	153	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	13,04	4,8
17	Pat 2-Metil-4-nitrofenol	153	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	13,54	11,5
18	Pat Benzaldehído	106	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	14,28	0,2
U3	Desconocido-3	-	-	15,26	-
19	Tent Metilmuconaldehído	116	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	15,84	<LC
20	Dihidroxinitrotolueno*	169	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	16,19	0,9
21	Dihidroxinitrotolueno*	169	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	16,56	1,0
22	Pat Glioxal 1° pico	58	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,85	11,2
	2° pico			16,95	
23	Pat Metilglioxal 1° pico	74	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	17,00	1,5
	2° pico			17,30	
24	Pat 4-Hidroxibenzaldehído	122	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	18,04	0,6
25	Tent 2-Metilbutendial 1° pico	98	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	22,68	0,9
	2° pico			23,26	
	3° pico			23,48	

\*compuesto propuesto o isómero estructural.

Error relativo < 10%; <LC: detectado por debajo del límite de cuantificación

### IV.3.2 MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTE DE LA OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DEL BENCENO

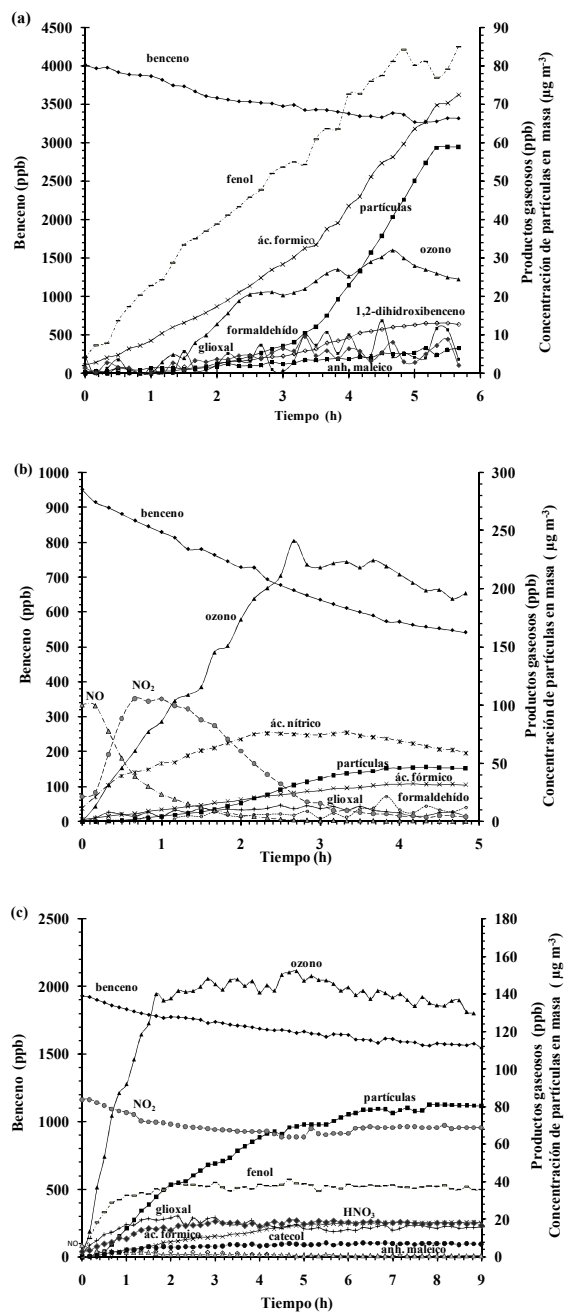
El objetivo era mejorar la caracterización física y química del material particulado generado durante la degradación atmosférica del benceno. Tres condiciones oxidativas fueron ensayadas: ausencia de  $\text{NO}_x$ , en presencia de bajos niveles de  $\text{NO}_x$  con adición inicial de  $\text{NO}$  y en presencia de bajos niveles de  $\text{NO}_x$  con adición inicial de  $\text{HONO}$ .



#### IV.3.2.1 PERFILES DE LOS PRODUCTOS GASEOSOS Y DEL MATERIAL PARTICULADO

Los perfiles típicos de la degradación de benceno se muestran en la Figura 38. Las **concentraciones de radicales OH** presentes en la cámara se calcularon a partir de la cinética de descomposición de primer orden del benceno, siendo de  $\sim 1,1 \times 10^7$  y  $\sim 1,4 \times 10^7$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ , en experimentos en ausencia y a bajos niveles de  $\text{NO}_x$ , respectivamente. Por lo tanto, se lograron simular condiciones atmosféricas realistas ya que las concentraciones eran del mismo orden de magnitud que las que se encuentran en ambientes urbanos ( $10^6$  -  $10^7$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ ) [157]. Por lo tanto, se simuló la degradación mediante la foto-oxidación pero con diferentes velocidades de formación del radical  $\text{OH}$ ,  $\text{HONO} \gg \text{H}_2\text{O}_2 > \text{NO}$ .

Los **principales productos gaseosos** fueron ozono, fenol, catecol, ácido fórmico, ácido nítrico y formaldehído (5 a 250 ppbv). Otros gases minoritarios fueron glioxal, anhídrido maléico, 4-nitrofenol y 2-nitrofenol (0,1 a 20 ppbv), también detectados en la foto-oxidación de otros hidrocarburos aromáticos [226]. Una cantidad significativa de **material particulado** fue obtenida bajo estas condiciones experimentales. Además, la nucleación fue exclusivamente debida a la aparición de nuevas partículas, puesto que la ausencia de semillas (material particulado añadido) evitó una temprana partición (gas-partícula) de los compuestos semi-volátiles generados.



**Figura 38. Perfiles de reacción: (a) ausencia de NO<sub>x</sub> (4007 ppbV benceno, 17 ppmV H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), (b) bajos niveles de NO<sub>x</sub> (948 ppbV benceno, 100 ppbV NO), (c) bajos niveles de NO<sub>x</sub> (1925 ppbV benceno, 75 ppbV HONO).**



La aparición del material particulado secundario se produjo cuando los compuestos orgánicos condensables alcanzaron su punto de saturación. En ausencia de  $\text{NO}_x$ , el **inicio de la nucleación** del material particulado requirió un tiempo de exposición solar de  $2,1 \pm 0,6$  h, mientras que para condiciones con niveles de  $\text{NO}_x$  iniciales, el retardo fue de  $1,1 \pm 0,2$  h. La existencia de un retardo (o período de inducción) entre el comienzo de la oxidación y la formación del material particulado se ha observado previamente para otros hidrocarburos aromáticos en este tipo de reacciones oxidativas [227]. Por el contrario, bajo condiciones de adición de HONO - rápida generación de OH -, el material particulado se formó inmediatamente después de la exposición de los reactivos a la radiación de la luz solar.

Se estudió el **perfil de crecimiento del material particulado**, que está relacionado con el coeficiente de partición gas-partícula, la presión de vapor o los coeficientes estequiométricos máxicos. Estos parámetros son variables de entrada en la modelización del comportamiento del material particulado en la atmósfera. Se observaron significativas diferencias en función de la fuente de radicales OH. El proceso de crecimiento más lento fue para los experimentos de benceno/ausencia de  $\text{NO}_x$ , llegando al máximo de formación 4 horas después del inicio del proceso de nucleación del material particulado. Sin embargo, en ambas condiciones de bajos niveles de  $\text{NO}_x$ , el máximo de formación se alcanzó 2,5 h después del inicio de la nucleación. La Figura 39 muestra las curvas de la concentración de masa de aerosol en función de la cantidad de benceno que ha reaccionado desde el inicio de la formación del material particulado. Se observó una relevante correlación lineal ( $R^2 > 0,99$ ) con pendientes 0,03, 0,05 y 0,16 para ausencia de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}$  inicial y adición de HONO, respectivamente. La máxima pendiente en las condiciones de HONO se interpretó como una rápida formación de compuestos semi-volátiles y correspondiente a la partición de fase gas - fase condensada. Cuando el crecimiento del material particulado terminó, se alcanzó un estado de equilibrio o estado estacionario, donde la concentración y el tamaño de las partículas se mantuvieron constantes. En ese punto, las concentraciones más altas del material particulado orgánico secundario se obtuvieron en los experimentos a bajos niveles de  $\text{NO}_x$ . Todos los resultados indicaron que el proceso de formación del material particulado en la degradación del benceno es altamente dependiente de la cantidad de  $\text{NO}_x$  presente en la atmósfera.

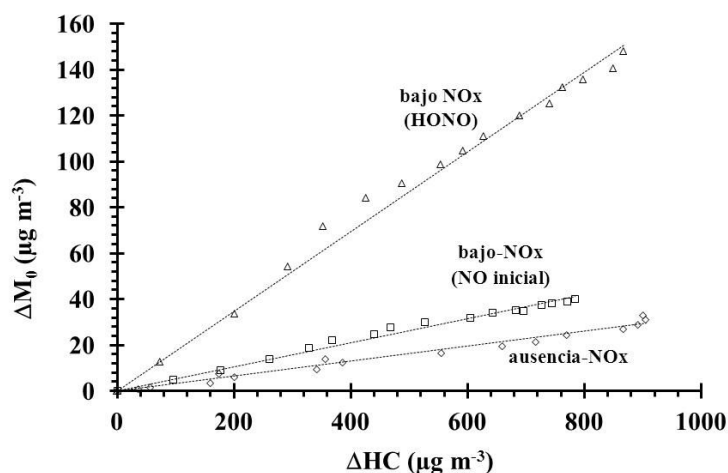


Figura 39. Representación de la concentración másica del material particulado frente a la concentración de benceno reaccionado tomando como inicio la formación del material particulado.

#### IV.3.2.2 RENDIMIENTO DEL MATERIAL PARTICULADO

Los **rendimientos** con incertidumbres asociadas inferiores al 5% y recogidos en la Tabla 32, se calcularon a partir de la ecuación descrita por la ecuación 2 [212]. La primera observación fue que la foto-oxidación del benceno produjo un menor rendimiento de material particulado que los hidrocarburos aromáticos sustituidos. En segundo lugar, la presencia de NO<sub>x</sub> aumentó la formación de material particulado del 1,6% al 9,7%. Este incremento difiere de los estudios realizados previamente para otros hidrocarburos [18], donde la presencia de óxidos de nitrógeno disminuía el rendimiento. Esto podría explicarse por los cambios en la química de los radicales RO<sub>2</sub> producidos [160].

Las **especies precursoras** del material particulado se estudiaron mediante la comparación de los experimentos realizados bajo diferentes condiciones oxidativas. Para ello, se utilizó el modelo semi-empírico propuesto por Odum et al., 1996 [212], basado en la partición o reparto gas-partícula de productos semi-volátiles descritos por las siguientes ecuaciones:

$$K_i = \frac{F_i}{A_i \times M_0} \quad [\text{ec.3}]$$

$$Y = \sum_i M_0 \frac{\alpha_i K_i}{1 + K_i M_0} \quad [\text{ec.4}]$$

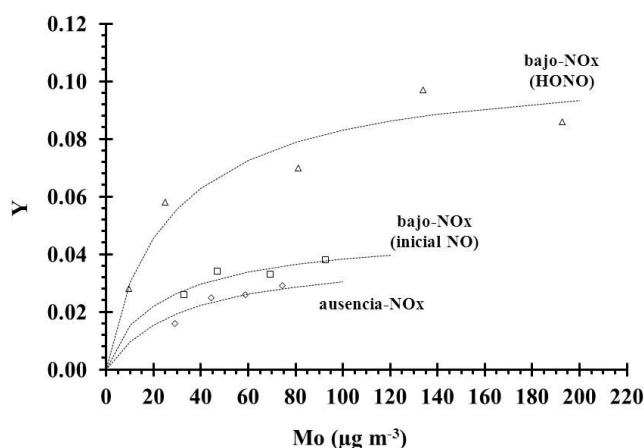
Siendo  $Y$  el rendimiento másico,  $M_0$  concentración másica,  $F_i$  y  $A_i$  las concentraciones del compuesto  $i$  en fase particulada y en fase gaseosa, respectivamente.

**Tabla 32. Concentración de hidrocarburo reaccionado, rendimiento másico y densidad del material particulado para las diferentes condiciones experimentales.**

Código	Hidrocarburo aromático	$\Delta\text{HC}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Y (%)	$\rho$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )
1	Benceno	1855	1,6	-
2	Benceno	1835	2,6	-
3	Benceno	2340	2,6	1,5
4	Benceno	2525	2,9	-
5	Benceno	1260	3,4	-
6	Benceno	2400	3,8	-
7	Benceno	1665	2,6	1,3
8	Benceno	2040	3,3	1,4
9	Benceno	430	5,8	1,4
10	Benceno	330	2,8	-
11	Benceno	1170	7,0	1,1
12	Benceno	1390	9,7	1,3
13	Benceno	2250	8,6	1,1
14	Fenol	805	12,8	1,4
15	Fenol	870	18,0	1,3
16	Catecol	1915	45,0	1,3
17	Catecol	1970	53,0	1,2

El coeficiente  $K_i$  es la constante de equilibrio que describe el reparto gas-partícula, y el coeficiente  $\alpha_i$  es el coeficiente estequiométrico másico en fase gaseosa. Estos parámetros son válidos sólo bajo *condiciones de equilibrio*. Por ello, los rendimientos se determinaron al final del experimento, cuando los compuestos originales habían terminado de reaccionar, es decir, la conversión a productos secundarios se había completado y, en consecuencia, el equilibrio se había alcanzado.

En la Figura 40 se representan los rendimientos del material particulado frente la concentración másica formada variando las cantidades iniciales de benceno y de reactivo oxidante.



**Figura 40.** Curvas de rendimiento del material particulado para distintas reacciones de degradación del benceno.

Estos datos se ajustaron, a nivel de confianza del 95%, a ecuaciones no lineales de dos o cuatro variables para describir modelos de reparto entre gas y partícula con uno o dos productos precursores de material particulado, respectivamente. La Tabla 33 recoge los parámetros y la bondad de cada ajuste. La curva en ausencia de  $\text{NO}_x$  fue descrita por el modelo de dos variables, lo que sugiere que sólo un producto precursor, o una combinación de varios compuestos intermedios con valores similares  $K_i$ , es la precursora de material particulado [228]. Los resultados en ambas condiciones con bajos niveles de  $\text{NO}_x$  se ajustaron mejor a un modelo de cuatro variables, lo que sugiere la existencia de dos productos precursores de partículas.

**Tabla 33.** Parámetros de rendimiento del material particulado determinado para la degradación del benceno: a) experimentos en ausencia de  $\text{NO}_x$ , b) experimentos con  $\text{NO}$  inicial y (c) experimentos con  $\text{HONO}$  inicial.

	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$K_1$	$K_2$	$R^2$
<b>Modelo de un producto</b>					
Ausencia de $\text{NO}_x$	0,045	-	0,024	-	0,981
Bajo $\text{NO}_x$ ( $\text{NO}$ inicial)	0,053	-	0,024	-	0,952
Bajo $\text{NO}_x$ ( $\text{HONO}$ )	0,112	-	0,024	-	0,974
<b>Modelo de dos productos</b>					
Ausencia de $\text{NO}_x$	0,043	0,008	0,022	0,091	0,926
Bajo $\text{NO}_x$ ( $\text{NO}$ inicial)	0,046	0,02	0,007	0,105	0,954
Bajo $\text{NO}_x$ ( $\text{HONO}$ )	0,076	0,035	0,016	0,118	0,973

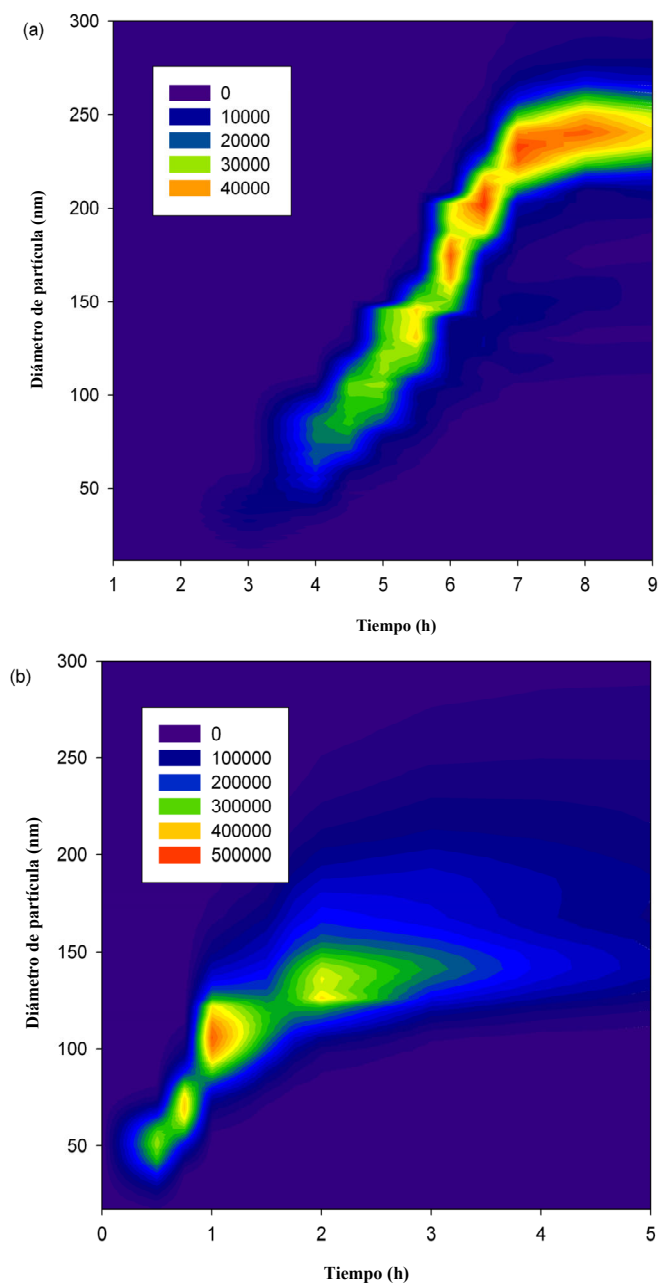
Los **valores de  $\alpha_i$**  indican la abundancia relativa de las especies intermedias precursoras de partículas. La suma de los coeficientes  $\alpha_i$  corresponde al valor límite de los rendimientos del material particulado. De hecho, las sumas obtenidas fueron similares a las pendientes de los gráficos  $\Delta M_o$  frente  $\Delta HC$  (Figura 39), lo que demuestra la consistencia de los resultados presentados. Además, puesto que los parámetros estequiométricos cambiaron con las condiciones de oxidación, se puede afirmar que la formación de partículas se produjo través de la condensación de los productos de oxidación de segunda generación y no a través de productos de primera generación, de acuerdo con Kroll y Seinfeld, 2005 [229].

Los **valores de  $K_i$**  informan sobre la naturaleza de las especies intermedias precursoras de partículas. Según los resultados, una especie intermedia semi-volátil (con valor  $K \approx 0,02$ ) es el principal compuesto precursor de material particulado secundario, en las reacciones en ausencia de  $NO_x$ . Adicionalmente, y sólo en presencia de  $NO_x$ , participa una especie intermedia de baja volatilidad (con valor  $K \approx 0,1$ ) que se produce a concentraciones menores. Estos precursores formados durante la degradación del benceno son consistentes con los resultados estimados para la foto-oxidación de otros hidrocarburos aromáticos [18,230]. Estos autores también propusieron como precursores una molécula semi-volátil ( $K_i < 0,05$ ) y una molécula de baja volatilidad ( $K_i > 0,1$ ) con  $NO_x$ .

#### IV.3.2.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS Y DENSIDAD DEL MATERIAL PARTICULADO

La **distribución por tamaño** de las partículas en función del tiempo fue medida en todos los experimentos, ver los ejemplos mostrados en la Figura 41. La aplicación de correcciones basada en tamaños, debidas a una pérdida diferencial a través de la pared de la cámara no fue necesaria, ya que las variaciones en la concentración en número de partículas para cada diámetro, medidas con el sistema SMPS, fueron insignificantes una vez alcanzado el equilibrio.

En todos los casos, la distribución del tamaño de las partículas mostró un crecimiento inicial, aumentando el diámetro medio y estando el proceso de formación controlado por la condensación o por una nucleación homogénea o binaria. Entonces, el crecimiento prosiguió desplazando la distribución de las partículas hacia tamaños mayores.



**Figura 41. Distribución de tamaño de las partículas en función del tiempo para la foto-oxidación del benceno: a) experimento en ausencia de  $\text{NO}_x$  (2113 ppbV benceno, 12000 ppbV  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) b) experimento con bajo  $\text{NO}_x$  (5290 ppbV benceno, 75 ppb HONO).**

Se detectaron diferencias significativas entre las **condiciones oxidativas**. En ausencia de  $\text{NO}_x$ , el crecimiento del tamaño de partícula fue más lento que en su presencia, alcanzándose el máximo a las 7 h y a las 3 h, respectivamente. La dinámica de crecimiento general indica que el proceso se controló a través de la coagulación y/o evaporación de las pequeñas partículas combinadas por la condensación de compuestos semi-volátiles en la superficie de estas partículas.

En los experimentos en ausencia de  $\text{NO}_x$ , la condensación se produce incesantemente debido a la formación continua de radicales OH en el sistema ( $\text{H}_2\text{O}_2$  fotoliza generando radicales OH de forma más lenta pero constante), generando menor número de partículas pero de mayor tamaño. Por el contrario, en condiciones de presencia inicial de HONO, debido a la formación inicial brusca de radicales OH, se aumentó el número total de partículas, pero su tamaño fue inferior, ya que el proceso de coagulación controló la dinámica de crecimiento del material particulado.

Puesto que el diámetro de las partículas se asocia con sus propiedades aerodinámicas, tiempo de residencia y enfermedades respiratorias, se determinó específicamente **el tamaño de partículas críticas** (Tabla 34). Las partículas formadas corresponden a la fracción fina del material particulado atmosférico (diámetro  $<450$  nm). Una menor concentración (número de partículas) y un mayor diámetro central se observaron disminuyendo las concentraciones de  $\text{NO}_x$ .

La **densidad** del material particulado se determinó a partir de su concentración másica medida con el sistema TEOM y el volumen de partículas dado por el sistema SMPS (Tabla 32). La ausencia de  $\text{NO}_x$  aumentó la densidad formando menos partículas, pero más grandes. Estos datos son relevantes, puesto que la mayoría de los estudios sobre la degradación de hidrocarburos aromáticos asumen un valor fijo de densidad para el PM orgánico secundario de 1 o  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ . Sólo en estudios previos de Bahreini et al., 2005 y Sato et al., 2010 [227,231] se ha determinado experimentalmente la densidad del material particulado formado de  $1,1 - 1,4 \text{ g cm}^{-3}$  en las ozonólisis de cicloalquenos,  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$  en la ozonólisis de compuestos biogénicos, y  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  en la foto-oxidación del tolueno en presencia de  $\text{NO}_x$ .

Nuestro estudio demuestra que la densidad del material particulado orgánico de origen secundario es una función de las condiciones oxidantes y, por tanto, deben ser determinados específicamente para cada tipo de condición oxidativa con el fin de desarrollar modelos de material particulado más fiables.

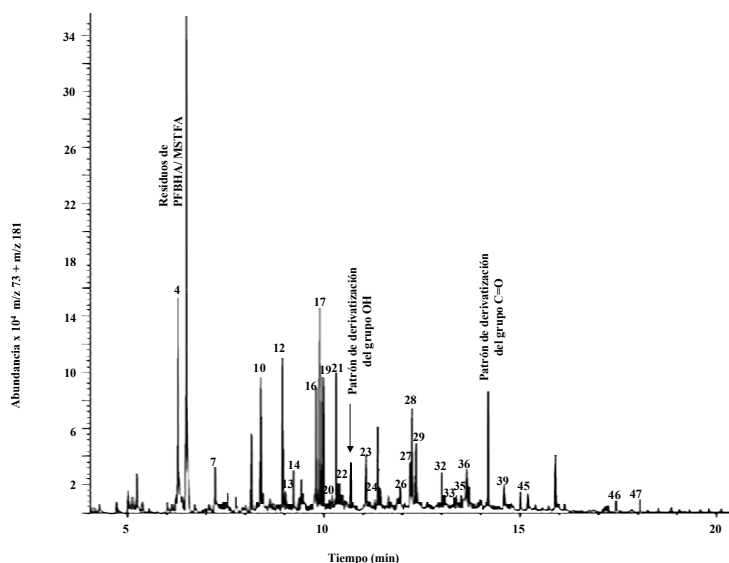
*Tabla 34. Tamaños característicos y concentración en número de partículas para las reacciones de degradación del sistema benceno/fenol/catecol.*

Código	Hidrocarburo aromático	Diámetro	Diámetro	Diámetro	Concentración (part cm <sup>-3</sup> )
		mínimo (nm)	máximo (nm)	medio (nm)	
1	Benceno	13	414	241	43162
2	Benceno	14	429	269	11229
3	Benceno	39	385	233	45262
4	Benceno	20	429	102	202815
5	Benceno	16	400	106	18867
6	Benceno	21	419	118	73758
7	Benceno	12	346	79	192764
8	Benceno	22	322	122	192801
9	Benceno	35	445	110	195236
10	Benceno	26	395	104	178569
11	Benceno	48	311	106	168503
12	Benceno	18	445	146	127772
13	Benceno	45	414	141	153066
14	Fenol	59	300	157	222111
15	Fenol	15	400	126	247941
16	Catecol	45	445	235	764892
17	Catecol	18	496	195	764098



#### IV.3.2.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Los compuestos orgánicos con mayor relevancia en el material particulado secundario procedente de la degradación oxidativa de hidrocarburos aromáticos son los ácidos carboxílicos, compuestos hidroxílicos, compuestos carbonílicos y nitro-compuestos [19,138]. Por ello, el estudio sobre la composición química del PM generado se centró en la determinación aplicando la metodología desarrollada en la presente tesis. La Figura 42 muestra el cromatograma de productos condensados multi-oxigenados detectados.



**Figura 42. Cromatograma extrayendo  $m/z$  73+181 correspondiente a una muestra de material particulado procedente de la foto-oxidación benceno/HONO.**

Se encontraron un total de 27 productos, listados en la Tabla 36. En todos los casos, el espectro de masas en el modo ionización química confirmó el peso molecular. Los compuestos del material particulado orgánico secundario se dividieron en productos con retención de la estructura del anillo y con escisión de anillo, como se ha descrito previamente para la fase gaseosa [160]. Esta clasificación es trascendental para interpretar los mecanismos de formación del material particulado.

Tabla 35. Concentraciones ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de los compuestos particulados formados en la foto-oxidación del benceno.

	Compuesto	PM	Fórmula	FM	t.r (min)	Bz/H <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup>	Bz/NO <sup>(2)</sup>	Bz/HONO <sup>(3)</sup>
1	Tent	Ácido C4-ectocarboxílico	102	CHO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	5,99	0,128	N.D
4	Tent	Ácido C2-hidroxi-carboxílico	76	CH <sub>2</sub> OH-COOH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	6,35	1,067	7,732
7	Pat	Ácido oxálico	90	COOH-COOH	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,31	0,022	0,011
8	Tent	Compuesto C6-insaturado ceto-hidroxi	112	CHO-CH=CH-CH=CH-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	7,39	N.D	N.D
10	Pat	Ácido malónico	104	COOH-CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	8,39	0,173	0,005
12	Tent	Ácido C6-insaturado hidroxi-carboxílico	128	COOH-CH=CH-CH=CH-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	8,95	N.D	0,116
13	Tent	Compuesto C6-insaturado dihidroxilo	114	CH <sub>2</sub> OH-CH=CH-CH=CH-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	9,30	N.D	0,002
14	Tent	Ácido 2-butenodioico (isómero 1)	116	COOH-CH=CH-COOH	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	9,37	15,116	1,767
16	Tent	Ácido 2-butenodioico (isómero 2)	116	COOH-CH=CH-COOH	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	9,77	16,225	0,419
17	Pat	Ácido succínico	118	COOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	9,87	9,261	0,539
18	Pat	1,2-Dihidroxibenceno	110	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OH) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	9,98	0,049	0,001
19	Tent	Ácido 2-butenodioico (isómero 3)	116	COOH-CH=CH-COOH	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	10,06	3,233	0,240
20	Tent	Ácido C5-insaturado ceto-carboxílico	114	CHO-CH <sub>2</sub> -CH=CH-COOH	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	10,16	N.D	0,003
21	Tent	Ácido 2-butenodioico (isómero 4)	116	COOH-CH=CH-COOH	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	10,29	6,064	0,630
23	Pat	1,4-Dihidroxibenceno	110	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OH) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	11,06	0,032	0,003
24	Pat	Ácido glutárico	132	COOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	11,09	N.D	0,006
27	Tent	Ácido mucónico (isómero 1)	142	COOH-CH=CH-CH=CH-COOH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	12,22	N.D	0,008
28	Pat	Ácido adipico	146	COOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	12,36	0,082	0,016
29	Pat	4-Nitrofenol	139	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	12,41	N.D	0,934
32	Pat	1,3,5-Trihidroxibenceno	126	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OH) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	12,91	0,013	0,015
33	Tent	Ácido mucónico (isómero 2)	142	COOH-CH=CH-CH=CH-COOH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	12,99	N.D	0,020
35	Pat	1,2,4-Trihidroxibenceno	126	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OH) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	13,60	N.D	0,009
36	Pat	Ácido trans,trans-mucónico	142	COOH-CH=CH-CH=CH-COOH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	13,70	1,545	0,239
45	Pat	4-Nitrobenceno-1,2-diol	155	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OH) <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub>	15,68	N.D	8,235
46	Pat	Glioxal 1° pico	48	HCHO-HCHO	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17,22/17,35	0,052	0,038
47	Pat	Metilglioxal 1° pico	72	HCHO-CH <sub>2</sub> -HCHO	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	18,42/18,85	0,018	0,006

ND: no detectado, <sup>(1)</sup> experimento 3, <sup>(2)</sup> experimento 8, <sup>(3)</sup> experimento 12, Error < 10%.

Los **productos con retención de anillo** se definen como compuestos aromáticos sustituidos con grupos oxigenados o con grupos nitro. La cantidad total de la masa identificada fue de 0,03%, 2,1% y 2,3% para el material particulado formado en la ausencia de NO<sub>x</sub>, presencia de NO inicial y HONO inicial, respectivamente. Resultados similares han sido descritos para material particulado orgánico procedente de la foto-oxidación del tolueno [138] y del xileno [227]. Los principales productos identificados fueron fenol, catecol, 1,3-dihidroxibenceno, 1,4-dihidroxibenceno, 1,3,5-trihidroxibenceno y 1,2,4-trihidroxibenceno, correspondiente a 0,001 - 0,026% de la masa total del material particulado. Los estudios realizados por Hamilton et al., 2005 y Jang y Kamens 2001 detectaron productos metilados similares en el material particulado procedente del tolueno [19,138]. Los productos nitro-sustituidos (4-nitrofenol, 2-nitrobenceno-1,3-diol y 4-nitrobenceno-1,3-diol) correspondiendo con 0,05 - 2,32% de la masa total. Sin embargo, las bajas concentraciones de NO<sub>x</sub> simuladas originaron pocos compuestos aromáticos nitro-sustituidos en comparación con las observadas en estudios anteriores [136,137].

Los **productos con escisión de anillo** proceden de la oxidación adicional de aldehídos gaseosos de cadena lineal. Su porcentaje en la masa total del material particulado varió del 1,2 hasta 15,9%. Los ácidos dicarboxílicos (C2-C6) se encontraron como pares de homólogos saturados e insaturados. La hipótesis es que los compuestos saturados se formaron durante el transcurso de la reacción a partir de los productos insaturados, generados como productos primarios. Los ácidos dicarboxílicos representaron entre 0,15% y 2,6%, siendo el ácido succínico el compuesto más abundante. Estos productos son análogos a los ácidos carboxílicos multifuncionales identificados en la foto-oxidación del tolueno y 1,3,5-trimetilbenceno [19,162,163]. Por otra parte, los ácidos oxálico, malónico y succínico se cuantificaron con un similar porcentaje (0,1 - 2,6%).

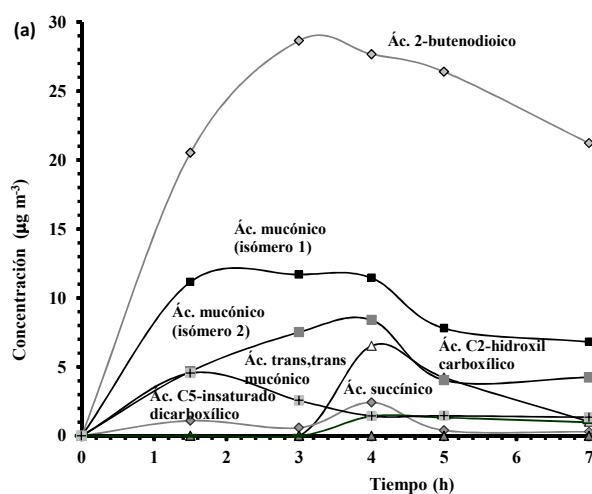
La detección del ácido trans-trans-mucónico y sus isómeros merece un énfasis especial (0,1 - 0,4%). Estos compuestos son productos de degradación del muconaldehído, que se ha propuesto como un importante precursor de material particulado orgánico secundario [157,231]. Sin embargo, ni el muconaldehído ni la mayoría de los isómeros del ácido mucónico han sido detectados previamente en la foto-oxidación de

ningún otro hidrocarburo aromático. Sólo el metilmuconaldehído que ha sido determinado tentativamente en la foto-oxidación del tolueno en presencia de  $\text{NO}_x$  en nuestra investigación previa y el ácido mucónico han sido previamente detectados [162]. Por esta razón, nuestra cuantificación de varios isómeros del *ácido mucónico*, gracias a picos cromatográficos bien resueltos y un espectro de masas estructuralmente específico, es un resultado importante para la comprensión del mecanismo de degradación del benceno. La oxidación del muconaldehído explica la presencia de compuestos tales como el compuesto insaturado C6-ceto-hidroxilo ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ ), compuesto insaturado C6-dihidroxilo ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) y ácido insaturado C6-hidroxilo-carboxílico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ ). Otros compuestos multi-oxigenados identificados tentativamente fueron ácido C4-ceto-carboxílico, ácido C3-hidroxil-carboxílico, ácido C2-hidroxil-carboxílico, compuesto C5-ceto-hidroxilo, compuesto insaturado C5-ceto-hidroxilo, ácido insaturado C4-hidroxilo-carboxílico, ácido insaturado C5-ceto-carboxílico y ácido insaturado C5-dicarboxílico (0,2 - 1)%. Finalmente, el glioxal y el metil-glioxal se detectaron, probablemente por escisión durante el tratamiento de muestra de compuestos condensados poliméricos u oligoméricos gaseosos adsorbidos a las partículas.

La mayoría de las moléculas se detectaron en todas las **condiciones oxidantes**, pero las diferencias en términos de concentración fueron estadísticamente a nivel de significación del 95%. En general, la presencia de únicamente radicales OH indujo más la formación de productos condensados con escisión del anillo ( $52,5 \mu\text{g m}^{-3}$  en ausencia de  $\text{NO}_x$  y  $1,5$  a  $33,5 \mu\text{g m}^{-3}$  para las reacciones a bajos niveles  $\text{NO}_x$ ). La disminución más relevante de las concentraciones en la presencia de  $\text{NO}_x$  se observó para los ácidos C4-dicarboxílicos, a excepción del ácido trans-trans-mucónico que presentó la concentración máxima en condiciones de presencia de  $\text{NO}_x$  cuando se emplea ácido nitroso como agente oxidante. Mientras tanto, la presencia de  $\text{NO}_x$  y radicales OH como agentes oxidantes aumenta la formación de productos condensados con retención del anillo ( $0,1$  a  $17 \mu\text{g m}^{-3}$ ). La formación de 4-nitrofenol y 4-nitrobenceno-1-2-diol se observó sólo bajo la presencia de  $\text{NO}_x$ , siendo la concentración de algunos de estos productos de degradación casi constante en las distintas condiciones.

A **nivel global**, los compuestos multi-oxigenados supusieron del 2,3% al 12% de la masa total del material particulado formado. Estos valores son del mismo orden que los obtenidos por Sato et al., 2007 [162] para la foto-oxidación del tolueno. El porcentaje es mayor (3 - 21)% si los tentativos fueran incluidos, aún sin considerar los compuestos desconocidos detectados con nuestra metodología. Además, la masa total identificada fue menor en la presencia de  $\text{NO}_x$ . Esto podría explicarse por la formación de nitratos orgánicos y nitratos acilperóxidos que aumentan la cantidad de material particulado formado, aunque esta hipótesis no se ha confirmado experimentalmente en el presente estudio.

La Figura 43 muestra la **evolución temporal** de las concentraciones de los productos condensados más relevantes. Al principio de la reacción, las concentraciones de la mayoría de compuestos multi-oxigenados aumentaron significativamente, pero avanzada la reacción se mantuvieron más o menos constantes. Por contra, las concentraciones del 1,2-dihidroxibenceno y de los 4-nitrobenceno-1,4-diol, 2-nitrobenceno-1,3-diol y 4-nitrofenol disminuyeron drásticamente con la evolución del experimento. Por ello, la fracción identificada fue menor al final que al comienzo del experimento. Este comportamiento puede explicarse por la formación de polímeros, otros nitratos orgánicos y nitratos acilperóxidos debido a los procesos de coagulación del material particulado o debido a la continuación de las reacciones de fotólisis o foto-oxidación de estos nitro-compuestos formados.



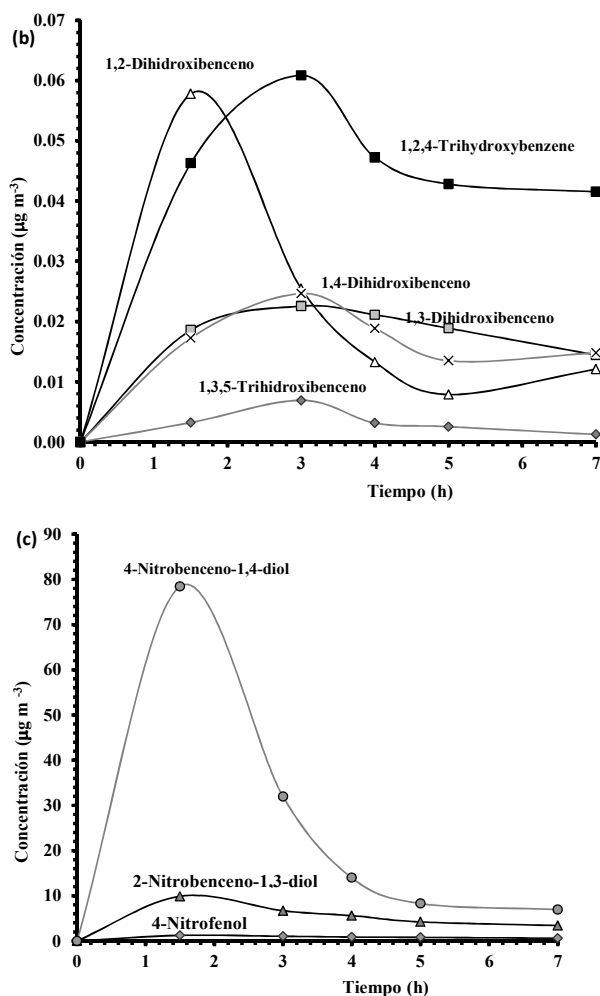
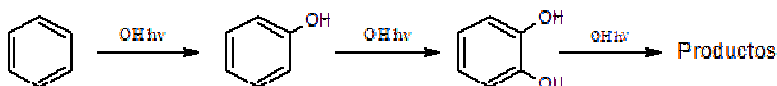


Figura 43. Evolución temporal de los principales productos condensados de la foto-oxidación del benceno a bajos niveles de  $\text{NO}_x$  (1019 ppbV benceno, 150 ppb  $\text{HONO}$ ).

### IV.3.3 MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTE DE ESTUDIOS MULTIGENERACIONALES

El objetivo de este estudio fue mejorar la caracterización física y química del material particulado generado durante la degradación atmosférica del fenol y catecol, que son los principales productos de degradación del benceno y así comparar dichas propiedades con las correspondientes al material particulado procedente del benceno.



#### IV.3.3.1 RENDIMIENTO MOLAR DEL FENOL Y DEL CATECOL

Las oxidaciones de benceno/fenol/catecol se pueden considerar como un sistema multi-generacional que actúa como precursor de material particulado orgánico secundario [23]. La reacción benceno/OH produce fenol y la formación del catecol puede explicarse a partir de la formación del aducto fenol/OH por oxidación con el radical OH y posterior abstracción del H por el O<sub>2</sub>. Por este motivo, la foto-oxidación del fenol (primera generación) y catecol (segunda generación) se compararon con los resultados de la foto-oxidación de benceno.

Se analizó la oxidación de benceno calculando los **rendimientos de sus productos hidroxilados** ( $\Phi$ ) de acuerdo con la ecuación:

$$\Phi = \frac{k_{OH}(\text{producto}) \times [\text{producto}] \times fc}{k_{OH}(\text{precursor}) \times [\text{precursor}]} \quad [\text{ec.5}]$$

El **rendimiento de fenol** en la foto-oxidación del benceno en presencia de NO<sub>x</sub> se obtuvo utilizando  $k_{OH}(\text{fenol}) = 2,63 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{OH}(\text{benceno}) = 1,23 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [41]. Las concentraciones de producto y precursor en el estado estacionario se midieron con el sistema FTIR y el factor de corrección obtenido durante la puesta en marcha de los experimentos de fenol. Este factor se calcula teniendo en cuenta las pérdidas del fenol en las paredes del fotorreactor, según la ecuación:

$$fc = 1 + \frac{k_{wall}(\text{fenol})}{k_{OH}(\text{phenol}) \times [OH]} \quad [\text{ec.6}]$$

La tasa de deposición de la pared ( $k_{wall}$ ) se calculó introduciendo el fenol en la cámara y determinando su decaimiento, corregido por la dilución, en ausencia de oxidantes y de radiación. La concentración de radicales OH se determinó de forma aproximada analizando el decaimiento del fenol conociendo el valor de su  $k_{OH}$ . Los valores  $\Phi$  calculados fueron  $53 \pm 4\%$  y  $38 \pm 2\%$ , para los experimentos en ausencia y en presencia de  $\text{NO}_x$ , respectivamente. Estos resultados, tanto los rendimientos como la dependencia con la cantidad de  $\text{NO}_x$ , coinciden con los obtenidos en el estudio exhaustivo realizado por Volkamer et al, 2002 [41] sobre la oxidación del benceno.

Los **rendimientos de catecol** en la foto-oxidación del benceno se calcularon con la misma ecuación, teniendo en cuenta  $k_{OH}(\text{catecol}) = 1,04 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [226], siendo  $\Phi = 75 \pm 4\%$  en la ausencia de  $\text{NO}_x$ , y  $\Phi = 8 \pm 0,4\%$  para condiciones de bajo nivel de  $\text{NO}_x$ . Similares rendimientos en ausencia de  $\text{NO}_x$  han sido descritos previamente [41,226,232]. En conclusión, los óxidos de nitrógeno reducen la formación de compuestos mono y di-hidroxilo.

#### IV.3.3.2 OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DEL FENOL Y DEL CATECOL

En primer lugar, se estudió la **foto-oxidación del fenol** en ausencia y presencia de  $\text{NO}_x$ . Los productos mayoritarios en condiciones de presencia de  $\text{NO}_x$ , fueron catecol, ozono, ácido fórmico y ácido nítrico. Los rendimientos de formación del catecol en estos experimentos ( $\Phi$ ), asumiendo el estado estacionario, fueron de alrededor del 80% en ausencia de  $\text{NO}_x$  y 20% para las condiciones a bajos niveles  $\text{NO}_x$ . Estos rendimientos son muy similares a los resultados obtenidos por Berndt y Böge, 2003 [232], es decir, de alrededor del 75% a 295 K, en ausencia de  $\text{NO}_x$ , y una disminución del rendimiento en la presencia de  $\text{NO}_x$  a valores del 35%.

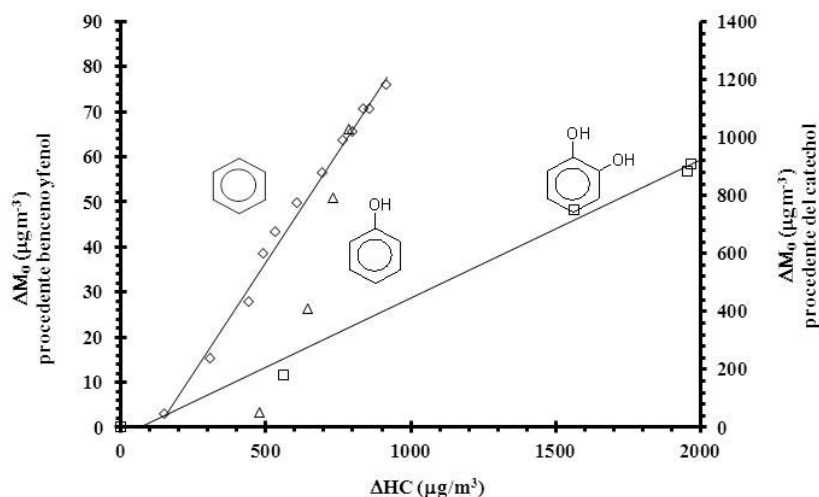
En segundo lugar, se realizó la **foto-oxidación del catecol** encontrando que la reacción catecol/ $\text{NO}_x$  produjo mayoritariamente ozono, ácido fórmico y ácido nítrico. La principal diferencia era que el catecol reaccionó totalmente después de una exposición solar de 1,5 horas, lo que confirma que este hidrocarburo es mucho más reactivo que sus precursores fenol o benceno. Estos resultados concuerdan con los exhaustivos estudios descritos por Olariu et al., 2002 [226].



La **comparación de las tres series experimentales** (foto-oxidaciones del benceno, fenol y catecol) revela el importante efecto de la concentración de  $\text{NO}_x$  y la existencia probada experimentalmente de reacciones secundarias que afectan únicamente al benceno. Como explicación, se propuso la reacción del aducto-OH con  $\text{O}_2$  que induce rutas de degradación que conducen a productos con retención del anillo. En este sentido, Volkamer et al., 2002 [41] propuso varias rutas de degradación del benceno en las cuales el fenol no está involucrado, tales como la formación de la oxepina. Los resultados también indican la existencia de otros canales que son dependientes de los niveles de  $\text{NO}_x$  que serían dominantes bajo ciertas condiciones atmosféricas, conduciendo a la formación de compuestos de tipo epóxido y otros productos de escisión de anillo. Para la serie del benceno y del tolueno, Olariu et al., 2002 [226] ya había observado que los rendimientos de formación de los dihidroxi-compuestos a partir de la reacción de los compuestos monohidroxi con radicales OH eran muy superiores a los rendimientos de éstos procedentes de la foto-oxidación de los compuestos parentales (sin grupos hidroxilo).

En cuanto a la formación del material particulado, la Tabla 32 muestra el **rendimiento de aerosol** que aumenta con el estado de oxidación (catecol >> fenol > benceno). Una tendencia similar se obtiene de las curvas de crecimiento del material particulado ( $\Delta M$  vs  $\Delta HC$ ), representadas en la Figura 44. Se observa una fuerte correlación lineal ( $R^2 > 0,99$ ) con los valores de las pendientes como los límites superiores de rendimiento de formación de material particulado de 0,09, 0,19 y 0,48 para el benceno, fenol y catecol, respectivamente. De acuerdo con Kroll y Seinfeld, de 2008 [23], este crecimiento lineal describe la situación de un sistema multi-generacional, donde los productos tienen una reacción de oxidación más rápida con un rendimiento más alto que sus compuestos parentales.

Los resultados de **caracterización física del material particulado** procedente de la foto-oxidación del fenol y la del catecol (concentración máxima de la masa del material particulado, la densidad y distribución de tamaño de partícula) se enumeran en la Tabla 32 y en la Tabla 34.



*Figura 44. Representación de la concentración másica del material particulado formado frente la concentración de hidrocarburo aromático reaccionado: experimento de benceno (5290 ppbV, 75 ppb HONO), experimento de fenol (390 ppbV, 75 ppb HONO) y experimento de catecol (437 ppbV, 250 ppbHONO).*

La **caracterización química del material particulado** formado a partir de la foto-oxidación del fenol y del catecol originó los resultados recopilados en la Tabla 36. Se detectaron productos similares a los observados en la foto-oxidación del benceno como el ácido C4-dicarboxílico y sus isómeros insaturados, el ácido trans-trans-mucónico y sus isómeros, varios compuestos multi-oxigenados y compuestos nitro-aromáticos. Cabe destacar que los compuestos hidroxi-carbónicos y compuestos nitro-aromáticos multi-sustituídos de cadena más larga fueron específicos de la foto-oxidación del fenol o del catecol.

En conclusión, los resultados confirmaron que las reacciones de formación son muy similares en esta serie. La diferencia está en la masa producida, pero no en la composición química del material particulado formado. Aunque en Nakao et al., 2011 [233] informaron sobre la formación de material particulado de compuestos fenólicos en ausencia de  $\text{NO}_x$ , es digno de mencionar que es la primera vez que se han determinado las propiedades físicas y químicas de las partículas generadas en la foto-oxidación del fenol.

Tabla 36. Concentraciones ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de los compuestos multi-oxigenados en las partículas de las foto-oxidaciones del fenol y catecol.

	Compuesto	PM	Fórmula	FM	t <sub>r</sub> (min)	Pb/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ph/HONO	Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cat/HONO
2	Pat	94	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	6,09	0,04	0,03	N.D	N.D
3	Tent	90	OH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	6,25	2,20	0,85	0,45	0,26
4	Tent	76	CH <sub>2</sub> OH-COOH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	6,35	1,29	0,29	0,18	0,19
5	Compuesto C5-ceto-hidroxi	100	CHO-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	7,07	0,21	N.D	0,13	0,66
6	Compuesto C5-insaturado ceto-hidroxi	98	CHO-CH=CH-CH=CHOH	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	7,20	0,42	0,45	0,07	0,64
7	Pat	90	COOH-COOH	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,31	N.D	N.D	0,01	0,01
8	Compuesto C6-insaturado ceto-hidroxi*	114	CHO-CH=CH-CH=CH-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	7,39	0,31	N.D	0,08	0,24
9	Compuesto C6-insaturado ceto-hidroxi*	114	CHO-CH=CH-CH=CH-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	8,35	N.D	N.D	31,32	21,18
10	Pat	104	COOH-CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	8,39	0,31	N.D	0,41	0,76
11	Tent	102	COOH-CH=CH-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	8,52	0,02	N.D	N.D	N.D
12	Tent	128	COOH-CH=CH-CH=CH-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	8,95	N.D	0,06	N.D	N.D
13	Compuesto C6-insaturado dihidroxilo	114	CH <sub>2</sub> OH-CH=CH-CH=CH-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	9,30	0,14	0,01	N.D	N.D
14	Tent	116	COOH-CH=CH-COOH	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	9,37	20,12	N.D	N.D	N.D
15	Compuesto C6-hidroxi	142	-	-	9,57	N.D	N.D	1,33	4,98
16	Tent	116	COOH-CH=CH-COOH	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	9,77	N.D	N.D	1,43	11,24
17	Pat	118	COOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	9,87	19,94	1,49	0,41	8,33
18	Pat	110	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OH) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	9,98	0,12	0,02	0,25	3,56
19	Tent	116	COOH-CH=CH-COOH	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	10,06	N.D	0,77	N.D	6,62
20	Tent	114	CHO-CH <sub>2</sub> -CH=CH-COOH	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	10,16	2,29	N.D	1,44	2,33
21	Tent	116	COOH-CH=CH-COOH	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	10,29	5,95	N.D	6,24	3,05
22	Pat	110	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OH) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10,48	N.D	N.D	N.D	N.D
23	Pat	110	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OH) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	11,06	0,04	0,01	N.D	N.D
24	Pat	132	COOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	11,09	N.D	N.D	1,56	3,92
25	Pat	88	CH <sub>3</sub> -CO-COOH	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	11,80	N.D	N.D	2,06	0,60
26	Tent	130	COOH-CH=CH-CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	12,17	0,06	N.D	0,01	3,93

IV.3 Caracterización del PM atmosférico procedente de hidrocarburos aromáticos

27	Tent	Ácido muónico*	142	COOH-CH=CH-CH=CH-COOH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	12,22	0,07	N.D	N.D	N.D	N.D
28	Pat	Ácido adípico	146	COOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	12,36	0,02	N.D	N.D	N.D	3,77
29	Pat	4-Nitrofenol	139	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	12,41	N.D	0,11	N.D	N.D	N.D
30	Tent	Ácido C6-insaturado dicarboxílico	144	COOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-COOH	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	12,51	N.D	N.D	N.D	N.D	4,29
31	Tent	Ácido C6-insaturado dicarboxílico	144	COOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-COOH	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	12,65	N.D	N.D	N.D	1,67	21,78
32	Pat	1,3,5-Trihidroxibenceno	126	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -(OH) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	12,91	0,02	0,01	N.D	N.D	0,59
33	Tent	Ácido muónico*	142	COOH-CH=CH-CH=CH-COOH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	12,99	0,01	0,01	N.D	N.D	N.D
34	Pat	Ác. C6-insaturado hidroxil carboxílico	144	-	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	13,31	N.D	N.D	N.D	N.D	3,94
35	Pat	1,2,4-Trihidroxibenceno	126	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -(OH) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	13,60	0,02	0,01	N.D	N.D	0,19
36	Pat	Ácido trans,trans-muónico	142	COOH-CH=CH-CH=CH-COOH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	13,70	1,63	2,68	N.D	N.D	2,98
37	Pat	Ác. C5-saturadoceto-carboxílico*	116	CHO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	14,30	N.D	N.D	N.D	18,25	4,32
38	Pat	Ác. C5-saturadoceto-carboxílico*	116	CHO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	14,51	N.D	N.D	N.D	4,26	13,54
39	Tent	2-Nitrobenceno-1,3-diol	155	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	14,66	N.D	N.D	N.D	N.D	8,32
40	Pat	Ác. C5-saturadoceto-carboxílico*	116	CHO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	14,75	N.D	N.D	N.D	1,36	2,59
41	Pat	Compuesto C5-ceto-hidroxitil*	102	CHO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	15,11	N.D	N.D	N.D	1,36	1,13
42	Pat	Compuesto C5-ceto-hidroxitil*	102	CHO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	15,17	N.D	N.D	N.D	0,44	1,32
43	Pat	Compuesto C5-insaturado ceto-hidroxitil	100	CHO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	15,30	N.D	N.D	N.D	N.D	0,59
44	Pat	4-Nitrobenceno-1,2-diol	155	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	15,68	N.D	2,21	21,90	170,81	N.D
45	Pat	Glioxal 1° pico	48	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17,22	0,06	0,05	0,01	N.D	N.D
46	Pat	Metilglioxal 1° pico	72	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	18,42	0,02	0,02	0,01	N.D	N.D
47	Pat	Nitrobenceno-triol isómero 1	171	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>5</sub>	17,09	N.D	N.D	N.D	N.D	0,69
48	Tent	Nitrobenceno-triol isómero 2	171	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>5</sub>	17,44	N.D	N.D	N.D	0,68	10,41
49	Tent	Nitrobenceno-triol isómero 3	171	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>5</sub>	17,53	N.D	N.D	N.D	0,11	3,26
50	Tent	Nitrobenceno-triol isómero 3	171	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>5</sub>	17,53	N.D	N.D	N.D	0,11	3,26
51	Pat	Nitrobencenotriol o trihidroxi	187	C <sub>6</sub> NO <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> NO <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	18,34	N.D	N.D	N.D	N.D	0,66
52	Pat	4-Oxo-2-pental	98	CHO-CH=CH-CH <sub>2</sub> -CHO	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	18,86	N.D	N.D	N.D	0,56	0,67
53	Pat	Compuesto C5-dicetohidroxilo	114	CHO-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> -CHO	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	19,23	N.D	N.D	N.D	N.D	0,89
54	Pat	4-Oxo-2,3-pentamedial 1° pico	96	CHO-CH=C-CH-CHO	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	20,56	N.D	N.D	N.D	N.D	0,50

\* isómeros estructurales, N.D: no detectado. Error < 10%.

### IV.3.3.3 INTERPRETACIÓN DEL MECANISMO DE REACCIÓN

Los avances en la comprensión del mecanismo de degradación de la foto-oxidación del benceno, en particular de la formación de los productos en fase gaseosa, fueron revisados previamente por Volkamer et al., 2002 [41]. El presente estudio, se centró en la **fase particulada**, que ha demostrado que la tasa de generación de radicales OH y la presencia de NO<sub>x</sub> afectan considerablemente a la formación del material particulado, como ocurre en la fase gaseosa.

- La rápida fotólisis de HONO ( $1,44 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) y la generación de radicales OH promovió una inmediata formación del material particulado que fue continuada por los radicales producidos a través del ciclo NO<sub>x</sub>/HO<sub>x</sub>.

- La fuente de radicales en los experimentos iniciales con NO procedía de una reacción heterogénea de NO<sub>2</sub> en las paredes de la cámara [18], promoviendo una lenta generación OH y una menor producción de partículas.

- La fotólisis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $6,04 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) es el sistema más lento, de generación de radicales OH y fue produciendo una formación de material particulado más lenta y en menor concentración.

Por esta razón, las diferencias observadas en el material particulado están vinculadas a diferencias en la composición química de la fase gaseosa.

La formación de material particulado procedente de la foto-oxidación del benceno puede explicarse mediante dos **vías generales**, véase la Figura 45. La ruta A implica la formación de fenol, promoviendo la formación de material particulado a través del intermedio 1. La ruta B, dirigida por los óxidos de nitrógeno, produce un intermedio gaseoso, tal vez un producto de fragmentación del anillo, tal como el muconaldehído. Este intermedio es el que debe inducir la formación de material particulado. Los compuestos hidroperóxidos, que son promotores de productos condensados tales como el radical alcoxi, los nitratos orgánicos, los alcoholes y los compuestos carbonílicos, se pueden formar a partir de los productos de ambas [23,229].

Las propiedades físicas, la composición química y los estudios multi-generacionales confirman las reacciones propuestas.

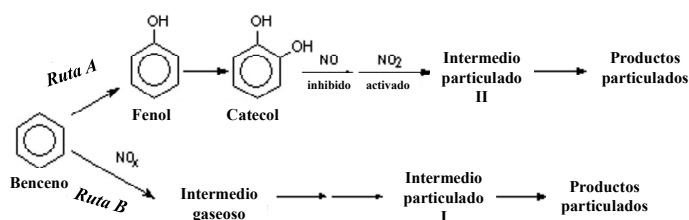


Figura 45. Propuestas de rutas de degradación del benceno.

En primer lugar, las rutas explican por qué la formación del material particulado procedente de la foto-oxidación del benceno es similar a sus productos hidroxilados pero con una demora en la aparición del material particulado. Aunque estos productos reaccionan más rápidamente que sus hidrocarburos padres -  $k_{OH}(\text{benceno}) < k_{OH}(\text{fenol}) \ll k_{OH}(\text{catecol})$  -, los productos condensados se generan a través de las mismas especies intermedias.

En segundo lugar, la relación inversa entre el rendimiento de fenol y la formación del material particulado se justifica por el efecto causado por los NO<sub>x</sub> en la ruta B. Este comportamiento está de acuerdo con Olariu et al., 2002 [226], que previamente había afirmado que la reacción COV/NO<sub>x</sub> es competitiva con otras especies atmosféricas oxidantes, abriendo la posibilidad a otros caminos de reacción que provocará con toda probabilidad a una distribución diferente de productos. Por otra parte, el estudio de Kroll y Seinfeld, 2008 [23], mostró que la presencia de NO<sub>x</sub> puede influir en las reacciones heterogéneas.

En tercer lugar, la vía propuesta es consistente con los datos disponibles sobre el efecto de los NO<sub>x</sub>. Las propiedades del material particulado cambian cuando las concentraciones de NO<sub>x</sub> aumentan, ya que las reacciones de formación de ambos precursores se activan (ruta A) o se inducen (ruta B) por la presencia de NO<sub>x</sub>. Esta suposición está reforzada por el hecho de que los consumos de benceno, los rendimientos de productos en fase gaseosa, las propiedades físicas (rendimiento, distribución del tamaño de partícula, densidad) y la composición química del material particulado registradas fueron diferentes.

#### IV.3.4 IMPLICACIONES ATMOSFÉRICAS

Este estudio es el primero en llevar a cabo una interpretación en profundidad de las relaciones entre las condiciones oxidantes en la foto-oxidación del tolueno y del benceno, la composición química y las propiedades físicas del material particulado producido. En el caso del tolueno, se profundiza en el conocimiento de la formación de material particulado bajo condiciones de foto-oxidación a bajos niveles de NO<sub>x</sub>, mejorando la caracterización de los compuestos orgánicos multi-oxigenados a los que da lugar. En el caso del benceno, se propone que la formación de precursores de partículas es función de la importancia relativa de dos canales de reacción controladas por la concentración de óxidos de nitrógeno.

El análisis de los rendimientos en concentración másica y la determinación de productos de reacción condensados nos ha proporcionado información sobre la naturaleza de las reacciones atmosféricas del *tolueno* y del *benceno*. Como resultado, señalar que todas las *propiedades físicas y la composición química* aquí determinados para benceno son fuertemente dependientes de la presencia de NO<sub>x</sub>. Esta conclusión se ve reforzada por los datos sobre el rendimiento en la formación de partículas, la distribución de tamaño de partícula y la densidad. El material particulado procedente de la foto-oxidación del fenol mostró el mismo comportamiento. El estudio multi-generacional confirmó la generación de la misma composición química en la fase gaseosa y particulada, aunque se hayan producido en diferentes proporciones según la ausencia o presencia de los NO<sub>x</sub>. Teniendo en cuenta los factores de emisión y la cantidad de material particulado formado a partir de reacciones benceno-fenol-catecol con los radicales OH, la contribución será significativa en el medio ambiente urbano, lo que conlleva importantes consecuencias atmosféricas, por ejemplo, el fenómeno de “smog fotoquímico”.





## SECCIÓN IV.4

### CARACTERIZACIÓN DE PLAGUICIDAS Y DE SUS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN EN EL MATERIAL PARTICULADO

*En este capítulo se expone el desarrollo de una metodología basada en la técnica GC-MS para la determinación de plaguicidas de diferentes familias en aire sin necesidad de derivatización previa. Dicha metodología se aplicó a la medida del contenido en plaguicidas en muestras ambientales (gaseosas o particuladas) tomadas en áreas rurales. Posteriormente se describen los resultados y discusión de la caracterización física y química del material particulado formado durante la degradación foto-química de diferentes plaguicidas en la cámara de simulación EUPHORE. Para ello, se aplicaron los métodos y estrategias de medida de la composición química del material particulado desarrollados en capítulos anteriores y relacionándolo con los mecanismos de degradación.*

*Relevancia atmosférica: sección I.5.4*

*Muestreo: secciones III.2.3 y III.3.6*

*Desarrollo metodología: sección III.4.5*

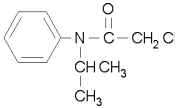
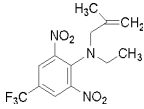
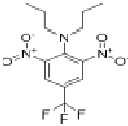
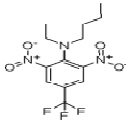
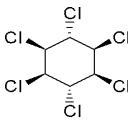
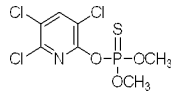
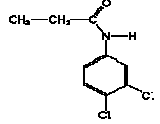
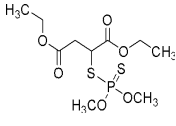
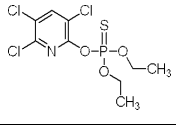
#### IV.4.1 DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS EN AIRE

La determinación de los plaguicidasapolares presentes en la atmósfera en forma gaseosa o como componentes del material particulado orgánico se basó en un método de análisis mediante GC-MS sin derivatización previa.

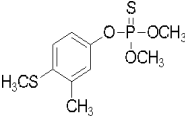
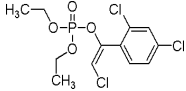
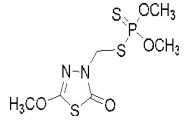
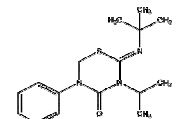
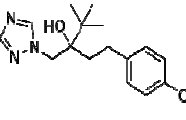
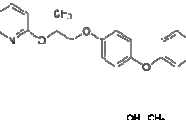
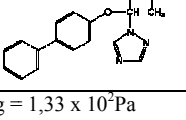
##### IV.4.1.1 SELECCIÓN DE LOS PLAGUICIDAS DIANA

El método multi-residuo adecuado para la monitorización de **plaguicidas semi-volátiles** en aire ambiente fue optimizado a partir de los datos de 16 analitos diana. La Tabla 37 recoge las propiedades físicas y químicas de los plaguicidas seleccionados. Éstos corresponden a diferentes familias químicas que engloban la mayoría de los compuestos empleados en el control del ataque de plagas en explotaciones hortofrutícolas de la Comunidad Valenciana. Estos fitosanitarios son agentes utilizados en aplicaciones tipo spray, para el control de pestes y cuyo uso, durante el presente estudio, estaba autorizado o prohibido según la Directiva Europea 91/414/CEE y sus posteriores modificaciones. Esta selección incluye compuestos organoclorados, cloroacetanilinas, anilinas, cloroanilinas, dinitroanilinas, organofosforados y triazoles. Varios de dichos plaguicidas se emplean en la agricultura mediterránea en una amplia gama de aplicaciones – herbicidas, fungicidas, avicidas y acaricidas -.

Tabla 37. Propiedades físico-químicas de los plaguicidas seleccionados.

Plaguicida	Familia Aplicación Autorización	Estructura	FM PM (g mol <sup>-1</sup> )	P <sub>v</sub> (mmHg) PF (°C) S (mg L <sup>-1</sup> )
Propacloro	Cloroacetanilida Herbicida Prohibido		C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClNO 212	2,3 x 10 <sup>-4</sup> 77 613
Etalfluralina	Dinitroanilina Herbicida Autorizado		C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 333	8,2 x 10 <sup>-5</sup> 57-59 0,3
Trifluralina	Dinitroanilina Herbicida Prohibido		C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 335	1,0 x 10 <sup>-4</sup> 48,5 - 49 < 0,1
Benfluralina	Dinitroanilina Herbicida Autorizado		C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 335	1,2 x 10 <sup>-5</sup> 65-67 70
Lindano	Organoclorado Insecticida Prohibido		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> 291	9,4 x 10 <sup>-6</sup> 113 7
Metil clorpirifos	Organofosforado Insecticida - Acaricida Autorizado		C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS 323	4,2 x 10 <sup>-5</sup> 45,5-46,5 4
Propanil	Cloroanilida Herbicida Prohibido		C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO 218	9,0 x 10 <sup>-5</sup> 91-93 225
Malatión	Organofosforado Insecticida Autorizado		C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub> 330	5,03 x 10 <sup>-6</sup> 2,8-3,7 130
Clorpirifos	Organofosforado Insecticida Autorizado		C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS 351	2,0 x 10 <sup>-5</sup> 41,5-44 2

(continuación)

Plaguicida	Familia Aplicación Autorización	Estructura	F.M PM (g mol <sup>-1</sup> )	P <sub>v</sub> (mmHg) PF (°C) S (mg L <sup>-1</sup> )
Fentión	Organofosforado Insecticida Prohibido		C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub> 278	3,0 x 10 <sup>-5</sup> 7,5 2
Clorfenvinfos	Organofosforado Insecticida Prohibido		C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P 360	4,0 x 10 <sup>-5</sup> -23 - -29 145
Metidatión	Organofosforado Insecticida - Acaricida Prohibido		C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub> 302	3,4 x 10 <sup>-6</sup> 39,9 220
Buprofezin	Anilina Insecticida - Acaricida Prohibido		C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OS 305	9,4 x 10 <sup>-6</sup> 104-106 0,9
Tebuconazol	Triazol Fungicida Autorizado		C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O 308	1,3 x 10 <sup>-8</sup> 105 0,03
Piriproxifen	Piridina Insecticida Autorizado		C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> 321	1,0 x 10 <sup>-7</sup> 48-50 0,4
Bitertanol	Triazol Fungicida Autorizado		C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> 337	1,0 x 10 <sup>-12</sup> 49-50 3,8

P<sub>v</sub>: Presión de Vapor 1 mmHg = 1,33 x 10<sup>2</sup>Pa

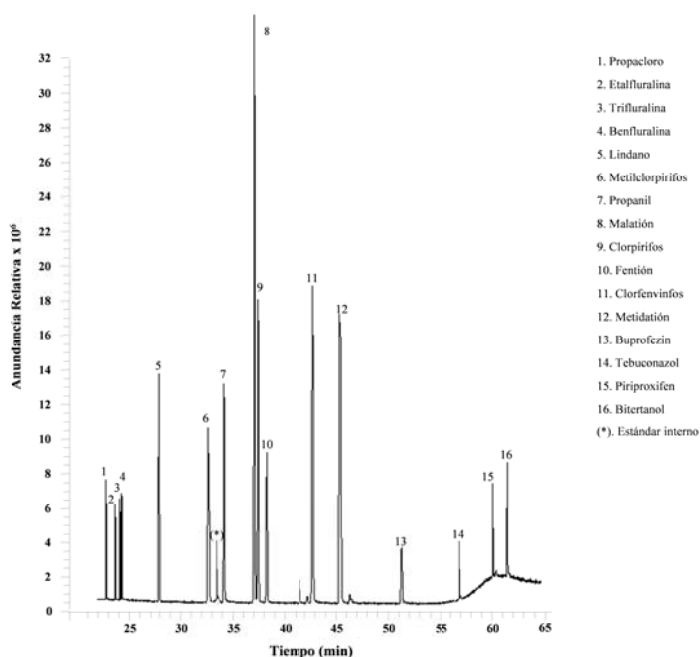
PF: Punto de Fusión

S: Solubilidad en agua a 25 °C

FM: Fórmula molecular

#### IV.4.1.2 PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Las variables cromatográficas fueron optimizadas con el fin de lograr una completa separación y una elevada respuesta de los dieciséis plaguicidas seleccionados. El cromatograma resultante para la disolución estándar, incluyendo el patrón interno de cromatografía, se muestra en la Figura 46. Se obtuvo una buena resolución de los picos y una adecuada desviación estándar relativa de los tiempos de retención (menos de 2%).



**Figura 46. Cromatograma TIC de la mezcla de plaguicidas estándar de 5 mg L<sup>-1</sup>. La inyección se realizó en modo *splitless*.**

Dado que varios protocolos operativos - inyección de muestra y el modo de detección del MS -, se han propuesto para la determinación de plaguicidas [179-182], se compararon la inyección en *modo split* y *splitless* y la adquisición en los modos de *scan* y *sim*. La sensibilidad instrumental, o la cantidad mínima detectable, se calculó como tres veces la desviación estándar de la señal del ruido instrumental cuando se inyectó el disolvente - isooctano puro - (Tabla 38a).

Los resultados muestran que la **inyección** en *modo splitless* proporciona mejores límites de detección instrumentales. No obstante, una inyección en *modo split* 1:20 estaría recomendada para el análisis tras aplicaciones de los plaguicidas en interiores (hogares, industrias o invernaderos) o después de su aplicación en campo, con el fin de evitar la saturación del detector o frecuentes tareas de mantenimiento del equipo. No se observaron diferencias significativas entre los **modos de detección**, si la cuantificación se realiza extrayendo el pico base. Aunque el *modo sim* tiene una mejor frecuencia de adquisición (valor medio de 0,35 s), el *modo scan* (0,95 s) permite asegurar la cuantificación de los plaguicidas conocidos y no cierra la posibilidad de detectar otras especies cuando se aplica la metodología al análisis de muestras ambientales. Entonces las condiciones seleccionadas fueron: inyección en *modo splitless* y la detección en *modo scan* con extracción del pico base, proporcionando límites de detección que oscilaron entre 0,04 mg L<sup>-1</sup> (lindano y propanil) y 0,13 mg L<sup>-1</sup> (trifluralina).

La Tabla 38b resume las figuras de mérito analíticas. Las curvas de calibración (n = 5) se obtuvieron mediante el análisis de mezclas de los 16 plaguicidas; siendo el rango de concentraciones entre 0,05 mg L<sup>-1</sup> a 20 mg L<sup>-1</sup>. Se encontraron excelentes correlaciones lineales con coeficientes de correlación superiores a 0,998. La reproducibilidad relativa intra-día media fue de 5 ± 1% y reproducibilidad relativa inter-día media fue de 13 ± 3%, para las separaciones cromatográficas obtenidas a partir de la inyección de una disolución mezcla de plaguicidas a 1 mg L<sup>-1</sup>, 10 veces en el mismo día o en días diferentes, respectivamente.

**Tabla 38. (a) Comparación de los límites de detección en función de los modos instrumentales de la inyección al sistema GC-MS. (b) Figuras de mérito de los plaguicidas estudiados.**

(A)

Plaguicida	t.r (min)	Pico base (m/z)	Otros picos seleccionados (m/z)	LD instrumental (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>(1)</sup>	
				split-scan <sup>(2)</sup>	splitless-sim <sup>(3)</sup>
Propacloro	23,79	120	77-93-169-176-211	0,11	0,05
Etatfluralina	24,48	276	55-276-333	0,09	0,07
Trifluralina	24,89	306	248-264-290-335	0,02	0,13
Benfluralina	25,06	292	264-276-318-335	0,10	0,12
Lindano	28,56	181	109-145-219-254	0,09	0,04
Metilclorpirifos	32,97	286	93-109-125-197	0,10	0,11
Propanil	33,10	161	96-136-191	0,43	0,04
Malatión	37,08	125	93-127-158-173	0,13	0,11
Clorpirifos	37,41	197	109-125-197-314	0,18	0,12
Fentión	38,25	278	93-109-125	0,06	0,12
Clorfenvinfos	42,74	267	81-109-323	0,20	0,11
Metidatión	45,12	145	93-85-125	0,08	0,10
Buprofezin	50,60	105	115-175	0,34	0,11
Tebuconazol	56,97	125	163-191-250	0,38	0,12
Piriproxifen	59,00	136	191-236-281	0,06	0,09
Bitertanol	60,32	170	191-281-330	0,39	0,12

<sup>(1)</sup>modos de inyección split 1:20 y splitless; modos de detección: scany sim.

<sup>(2)</sup>cuantificado mediante extracción del pico base.

<sup>(3)</sup>adquirido seleccionando picos base.

L.D: Límite de detección

(B)

Plaguicida	Ordenada en el origen	Pendiente	R <sup>2</sup>	LD método (mg L <sup>-1</sup> )	Fase gas		Fase partícula		% RSD	
					LD (pg m <sup>-3</sup> ) <sup>(1)</sup>	LD (pg m <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	LD (pg m <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	LD (pg m <sup>-3</sup> ) <sup>(2)</sup>	Intra-día	Inter-día
Propacloro	-55141	12401049	0,9997	0,10	32,31	0,06			5,9	10,2
Etafluralina	11893	2014473	0,9994	0,09	45,50	0,09			4,5	14,0
Trifluralina	-152658	12020110	0,9976	0,05	88,53	0,18			5,2	14,1
Benfluralina	209905	18012212	0,9980	0,11	81,27	0,16			6,2	12,0
Lindano	33974	9840318	0,9998	0,09	25,79	0,05			5,6	9,4
Metilclorpirifos	128411	11874452	0,9982	0,10	75,92	0,15			5,1	13,5
Propanil	46736	13043099	0,9998	0,38	26,58	0,05			6,1	13,4
Malatión	124345	11397329	0,9982	0,09	77,85	0,16			4,8	15,1
Clorpirifos	-86435	7077204	0,9977	0,12	86,75	0,17			4,0	13,0
Fentión	199854	17371985	0,9980	0,05	80,22	0,16			6,0	13,4
Clorfenvinifos	38575	3767524	0,9982	0,15	78,65	0,16			6,3	13,1
Metidatión	-182407	19024617	0,9986	0,06	67,39	0,13			6,3	13,2
Buprofezin	109634	10794312	0,9984	0,24	73,05	0,15			5,0	5,1
Tebuconazol	-37548	3600675	0,9980	0,22	83,10	0,17			3,2	13,7
Piriproxiifen	278519	30283651	0,9987	0,05	65,03	0,13			5,2	15,0
Bitertanol	39922	3494815	0,9979	0,34	82,03	0,16			6,4	12,8

Valores en inyección splitless y la detección modo scan.

<sup>(1)</sup>volumen muestreado 1,44 m<sup>3</sup>; volumen inyectado 1 mL.

<sup>(2)</sup>volumen muestreado 720 m<sup>3</sup>; volumen inyectado 1 mL.

L.D.: límite de detección; RSD: desviación estándar relativa



#### IV.4.1.3 SELECCIÓN DE LOS SOPORTES DE MUESTREO Y DEL DISOLVENTE DE ELUCIÓN

El muestreo efectivo de plaguicidas atmosféricos depende de la naturaleza química del soporte de captación. Se han ensayado cuatro tipos de materiales sólidos para su captura en estado gaseoso: copolímero de resina de poliestireno (XAD-2), polímero aromático macroreticular no-iónico (XAD-4), gel macroreticular de sílica-magnesio (Florisil) y copolímero macroreticular de estireno-divinilbenceno (Orbo 49P). Para la captura de plaguicidas en fase particulada, se estudiaron filtros de microfibras de vidrio 100% borosilicatada (GFF) y de SiO<sub>2</sub> microfibras de cuarzo (QFF), tratados térmicamente para reducir la influencia de compuestos interferentes. Estos soportes fueron evaluados puesto que su capacidad para interactuar con analitos similares ha sido previamente documentada [172,176,179-182]. Asimismo, la eficiencia de extracción depende de la naturaleza química del disolvente de elución utilizado para recuperar las diferentes familias de plaguicidas retenidas. Fueron ensayados cinco disolventes orgánicos puros y una mezcla de disolventes - acetato de etilo, isooctano, acetona-hexano (1:1), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y metanol. Estos disolventes con diferente polaridad, Tabla 39, han sido anteriormente propuestos para analitos similares [181,186,234,235].

*Tabla 39. Propiedades de los disolventes seleccionados para la extracción de los plaguicidas muestreados.*

Disolvente	Constante dieléctrica	T fusión (°C)	T ebullición (°C)	Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	Momento dipolar
Acetona	2,0	-95	56	0,79	2,91
Diclorometano	8,93	-95,1	40	1,30	-
Etilacetato	6,02	-84	77	0,90	1,88
Hexano	20,7	-95	-69	0,65	-
Isooctano	2,9	-107	99	0,69	-
Metanol	32,7	-97	65	0,79	1,69

Se llevó a cabo un **estudio de recuperación multi-factorial** para evaluar simultáneamente ambos factores experimentales – soporte de captación y disolvente de extracción -. Los criterios de selección óptimos se basaron en la capacidad combinada del material para retener a los plaguicidas y el disolvente para extraerlos. A continuación con las

respuestas cromatográficas, se calcularon los porcentajes de recuperación y fueron comparados mediante un estudio ANOVA multifactorial.

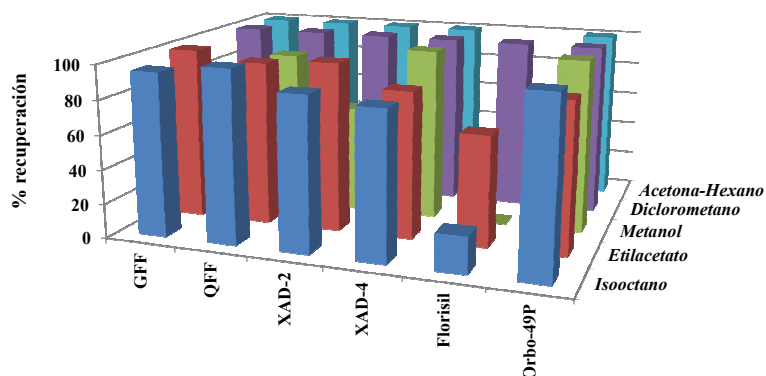


Figura 47. Eficiencia de retención (%) de los plaguicidas en función de la naturaleza del adsorbente y del disolvente de recuperación.

Para **muestras gaseosas**, como se puede observar en la Figura 47, y confirmado por el análisis estadístico, los cartuchos de gel macroporoso de sílica-magnesio (Florisil) originaron una baja recuperación. Por otro lado, los cartuchos de copolímeromacroporoso de estireno-divinilbenceno (Orbo-49P) introdujeron los mayores errores cuando el diclorometano o la mezcla acetona-hexano (1:1) fueron utilizados. Además, el propacloro y el metilclorpirifós, dos de los plaguicidas más ampliamente utilizados en el área mediterránea, quedaron atrapados irreversiblemente en este soporte. Respecto a los muestreos del **material particulado**, los filtros de cuarzo introdujeron un interferente cuyo pico se superponía con el pico del propacloro. Los disolventes acetona-hexano (1:1) y diclorometano generaron recuperaciones anormalmente elevadas, mientras que el metanol originó bajos porcentajes. El isooctano fue el elegido como disolvente de elución frente al acetato de etilo, ya que a pesar de que ambos presentan similar porcentaje de recuperación, los datos de costo, seguridad y propiedades asociadas al concepto química verde, son más favorables.

Los **porcentajes de recuperación** fueron  $95 \pm 11\%$  para el material particulado en el filtro GFF,  $89 \pm 6\%$  y  $85 \pm 15\%$  para compuestos gaseosos en el XAD-2 y el XAD-4, respectivamente, siempre

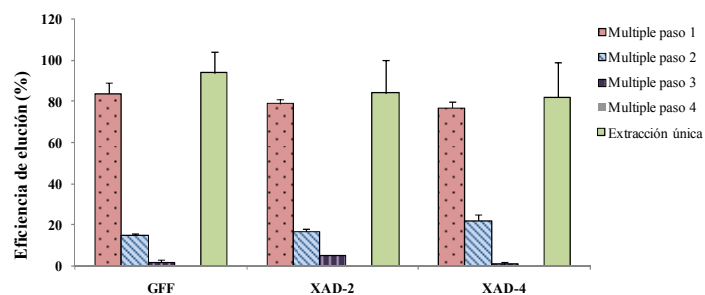
empleando isooctano como disolvente extractante. Estos valores fueron mejores que los obtenidos en la resina Superpack 2/cartucho de lana de vidrio y extracción con n-hexano/éter éter (90:10) empleados en la determinación de una selección diferente de plaguicidas [182]. Para los mismos tipos de cartuchos pero con otros disolventes de elución (acetona o acetato de etilo), la recuperación del malatión, el único plaguicida común con este estudio, fue comparable [179]. En Brian et al., 2002b [183] se indicaron entre 20 y 90% de recuperaciones del lindano, tebuconazol y trifluralina con retención en tubos absorbentes de Tenax y desorción térmica. Por otra parte, clorpirifos, malatión, metidatión, bitertanol, tebuconazol y buprofezin fueron recuperados con similar eficacia de filtros de fibra de cuarzo y extracción asistida por microondas [236]. En conclusión, en nuestro estudio, además de abarcar muchas de las familias químicas de plaguicidas presentes en la atmósfera, las recuperaciones obtenidas han sido satisfactorias y comparables o incluso mejores que las obtenidas en otros estudios atmosféricos con un número menor de plaguicidas.

#### IV.4.1.4 CICLOS DE EXTRACCIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDOS

La eficacia de la extracción asistida por ultrasonidos con isooctano se estableció a partir de los porcentajes de recuperación medios de la mezcla de plaguicidas - dopando el filtro o el cartucho -. Se ensayó un protocolo de extracción sucesivo en 4 etapas con 10 mL de isooctano. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 48, indicando que el 99% se recogió después de la segunda extracción (volumen final de isooctano de 20 mL). Los porcentajes de recuperación fueron mejores para la realización de extracciones sucesivas con 10 mL en cada una de ellas, que para una única extracción, tal y como se esperaba (Figura 48).

La eficiencia del protocolo propuesto es comparable a la extracción mediante Soxhlet o a la extracción asistida por microondas, y es mejor que la desorción térmica. La extracción de Soxhlet necesita grandes volúmenes de disolvente y mucho más tiempo – alrededor de 20 h - [173,178,185]. La desorción térmica no es recomendable para una amplia gama de plaguicidas debido a que su alta temperatura de trabajo que puede originar la degradación de los plaguicidas. En este sentido, ciertos autores indican que las condiciones agresivas de la extracción asistida por microondas también pueden deteriorar a algunos plaguicidas [172]. En

contraste, la extracción asistida por ultrasonidos no sólo muestra **excelentes propiedades** para el análisis de plaguicidas en aire, sino que reduce el volumen de disolvente y el tiempo de extracción (20 min), y es mucho menos agresivo que otros métodos (presión y temperatura ambiente). Además, el protocolo optimizado mejoralos porcentajes de recuperación respecto a estudios también basados en esta técnica [181,182].



*Figura 48. Eficiencia de elución (%) de los plaguicidas en función de las etapas de extracción*

#### IV.4.1.5 VOLUMEN DE RUPTURA Y FLUJO DE MUESTREO

El **volumen de ruptura** es el término que describe la aparición de moléculas del analito en la corriente de salida debido a la saturación dentro del lecho de muestreo, o el desplazamiento de las moléculas de interés por otra especie química. Su valor depende principalmente del volumen total de aire muestreado, por ello, se llevaron a cabo ensayos para determinar el flujo de aire apropiado. El muestreo de fase gaseosa se ensayó analizando por separado ambas secciones de los cartuchos seleccionados - XAD-2 y XAD-4 -. Para el muestreo de partículas, un segundo filtro de fibra de vidrio fue colocado en línea con el primero. La ausencia de plaguicidas en la segunda sección de los cartuchos o en el segundo filtro, junto lograr recuperaciones cuantitativas en la capa superior del material o en el primer filtro, confirmaron la retención efectiva de los plaguicidas incluso con altos volúmenes de muestreo de aire. Para un período de 24 h, y de acuerdo con los niveles esperados en muestras ambientales, los flujos de muestreo óptimos seleccionados fueron de  $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  para los filtros (volumen total de  $720 \text{ m}^3$ ) y  $1 \text{ L min}^{-1}$  para los cartuchos (volumen total de  $1,44 \text{ m}^3$ ).

#### IV.4.1.6 ESTABILIDAD EN ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Para estudiar la estabilidad de los analitos muestreados y garantizar la aplicabilidad de la metodología al análisis de muestras atmosféricas ambientales, se determinaron las concentraciones de plaguicidas después del almacenamiento de los cartuchos o filtros a 4 °C y -20 °C. El metilclorpirifos, propanil, malatión y clorpirifos fueron inestables para intervalos de tiempo superior a 7 días cuando se almacenaron a 4°C en filtros GFF. Si se requiere un almacenamiento más prolongado, se recomienda la congelación a -20 °C, especialmente para el propacloro, la trifluralina, la benfluralina y la etalfluralina. Para los otros compuestos o soportes, no se exhibió deterioro de la muestra durante los 6 meses posteriores a su muestreo y almacenaje.

#### IV.4.1.7 LÍMITES DE DETECCIÓN Y PRECISIÓN

El análisis de muestras de aire blanco sin contaminantes, exentas de plaguicidas, y mezclas de aire dopadas preparadas por dilución en serie, permitieron calcular los límites de detección del método incluyendo todas las etapas del procedimiento analítico (Tabla 38). Estos valores, obtenidos a partir de la relación señal-ruido, fueron similares a los instrumentales, demostrando que el protocolo de muestreo y extracción no introduce pérdida de sensibilidad. Además, se calcularon las menores concentraciones capaces de ser detectadas en el aire de los plaguicidas en fase gaseosa y particulada teniendo en cuenta los flujos de muestreo. Las curvas de calibración ( $n = 5$ ) fueron lineales en el rango de concentraciones entre  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  a  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . La reproducibilidad relativa intra-día fue de  $5 \pm 1\%$  y la inter-día fue de  $13 \pm 3\%$ , para las separaciones cromatográficas obtenidas a partir de una mezcla al  $1 \text{ mg L}^{-1}$  ( $n = 10$ ).

Los límites detectados fueron de  $26\text{-}88 \text{ pg m}^{-3}$  para la fase gaseosa y  $0,05\text{-}0,18 \text{ pg m}^{-3}$  para la fase particulada. El análisis replicado confirmó la buena precisión del método, con valores de desviación estándar relativa por debajo del 5%. Tanto los límites de detección y como de reproducibilidad fueron del mismo orden o significativamente mejores que los valores alcanzados en estudios previos para otros plaguicidas.

## IV.4.2. EXPERIMENTOS DE VALIDACIÓN

### IV.4.2.1. EXPERIMENTO EN CÁMARA ATMOSFÉRICA

Las pruebas de validación de la metodología propuesta se llevaron a cabo a partir de muestreos en el **simulador atmosférico** EUPHORE. Dado que los plaguicidas semi-volátiles se distribuyen entre la fase gas y la fase particulada, estas instalaciones poseen más instrumentación y proporcionan condiciones más reproducibles que los estudios en invernaderos o en campo.

En primer lugar, se evaluó la presencia de errores sistemáticos durante el protocolo completo mediante el análisis de muestras con aire puro, no apareciendo interferencias. En segundo lugar, tres de los **plaguicidas más comúnmente utilizados** - propacloro, benfluralina y malatión - se inyectaron en la cámara de simulación EUPHORE de 200 m<sup>3</sup>. Se introdujeron en fase gaseosa por calentamiento, de modo que tras diluirse en la cámara y alcanzar la temperatura ambiente, se logró el estado estacionario en la distribución entre ambas fases. La Tabla 40 muestra las concentraciones en fase de gas medidas en línea mediante espectrometría infrarroja y en modo discontinuo por los cartuchos de fase sólida (XAD-2 y XAD-4). También recoge las concentraciones en fase particulada a partir de medidas en línea mediante el sistema TEOM y en modo discontinuo por los filtros (GFF).

**Tabla 40. Estudios de recuperación en los experimentos en cámara atmosférica. Propacloro (masa inyectada 401 mg); benfluralina (masa inyectada 502 mg); malatión (masa inyectada 602 mg).**

Plaguicida	Periodo muestreo (min)	Soporte	Fase gas			Fase particulada	
			Cartuchos (ppbV)	IR (ppbV)	% fase	GFF (µg m <sup>-3</sup> )	TEOM (µg m <sup>-3</sup> )
Propacloro	Inicial <sup>(1)</sup>	-	-	209 ± 4	100,0	-	ND
	60-90	XAD-2	121 ± 5	129 ± 3	61,8	158 ± 7	197 ± 5
	180-210	XAD-4	109 ± 4	120 ± 3	57,9	120 ± 7	141 ± 4
Benfluralina	Inicial <sup>(1)</sup>	-	-	204 ± 1	100,0	-	ND
	60-90	XAD-2	63 ± 3	71 ± 2	35,1	177 ± 5	197 ± 5
	180-210	XAD-4	63 ± 2	68 ± 2	33,4	131 ± 3	141 ± 4
Malatión	Inicial <sup>(1)</sup>	-	-	250 ± 3	100,0	-	ND
	60-90	XAD-2	138 ± 4	142 ± 4	55,9	193 ± 8	197 ± 5
	180-210	XAD-4	117 ± 4	126 ± 3	49,7	134 ± 5	141 ± 4

<sup>(1)</sup> Concentración después de la inyección; ND: no detectado

Aunque la concentración total disminuyó, probablemente por pérdidas durante la inyección, por deposición en la pared o debido a una ligera descomposición, la distribución entre la fase gaseosa y particulada fue alcanzada. En torno al 60% de propacloro - el plaguicida más volátil - estuvo presente en forma de gas, mientras que la benfluralina (50%) y el malatión (33%) se encontraron principalmente en la fase particulada.

El hecho de que se obtuvieran resultados estadísticamente comparables por ambas parejas de métodos demostró la eficiencia de muestreo y la exactitud de las determinaciones. Además, estos resultados también confirmaron la relevancia del muestreo simultáneo (gas y partícula) para la comprensión del comportamiento atmosférico de compuestos semi-volátiles como son los plaguicidas [186,237].

#### **IV.4.2.2. MÉTODO DE ADICIÓN ESTÁNDAR**

Las muestras de aire atmosféricas son complejas y pueden contener posibles interferentes. La precisión y la fiabilidad de la metodología propuesta se garantizaron mediante el uso de muestras ambientales enriquecidas. Para ello, se aplicó el método de adición estándar que permite estimar la presencia de un error sistemático proporcional en muestras procedentes de zonas rurales. En primer lugar, no se observó ninguna interferencia significativa a lo largo del cromatograma. En segundo lugar, los valores de la pendiente obtenida en el método de adición estándar fueron estadísticamente coincidentes al nivel de significación del 95% con los valores de pendiente utilizandola calibración con patrones comerciales. Los errores relativos para tres de los soportes evaluados, GFF, XAD-2 y XAD-4, fueron  $4 \pm 2\%$ ,  $9 \pm 4\%$ ,  $8 \pm 3\%$ , respectivamente. Así, el método de adición estándar indicó que no había ningún error sistemático proporcional en ninguna de las matrices evaluadas. A diferencia de otros métodos propuestos con anterioridad, no fue necesaria la inclusión de una etapa de lavado previa al análisis cromatográfico o la necesidad de estrategias de calibración ajustadas al tipo de matriz [191,192].

#### IV.4.3. ANÁLISIS DE MUESTRAS AMBIENTALES

El método descrito fue aplicado a muestras atmosféricas gaseosas y a material particulado recogidos en **zonas rurales y agrícolas**. Para el muestreo de los plaguicidas en fase gaseosa, se empleó el sistema automuestreador desarrollado durante esta tesis. Un total de 33 muestras fueron analizadas, siendo 21 de ellas positivas a la presencia de plaguicidas. Sólo nueve de los dieciséis plaguicidas estudiados fueron encontrados en al menos una muestra. Seis (propaclar, trifluralina, benfluralina, metilclorpirifos, malatión, clorpirifos) de los diez plaguicidas autorizados fueron detectados. Los restantes (propanil, buprofezin, tebuconazol y piriproxifen) se encontraban por debajo del límite de detección o no se aplicaron durante el periodo de muestreo. Otro factor es sus relativamente cortos tiempos de vida media en la atmósfera, ya que muchos de los plaguicidas estudiados están sometidos a importantes procesos de degradación inducida por fotólisis o foto-oxidación una vez son emitidos [42,43]. Por otro lado, tres (fentión, clorfenvinfos, metidation) de los seis plaguicidas prohibidos durante la realización de las campañas de medida fueron detectados. En estos casos, su detección se debe probablemente a que los agricultores seguían utilizando antiguas existencias.

En general, los herbicidas (dinitroanilinas) y los acaricidas (organofosforados) se detectaron con más frecuencia que los fungicidas en las muestras de aire analizadas. El herbicida propaclaro y los insecticidas metilclorpirifós, malatión, clorpirifos y fentión fueron detectados en un mayor número de muestras. Todos ellos son los **productos fitosanitarios** que se utilizan más intensivamente, sobre todo en los campos de cítricos, aunque también lo son en cultivos de hortalizas. Un caso a destacar es el malatión que solamente estuvo permitido un breve periodo y sin embargo fue detectado en un amplio número de muestras. En otros estudios atmosféricos [185,187-189], los plaguicidas más comúnmente detectados fueron la trifluralina y el clorpirifos. En nuestro estudio, sin embargo, la trifluralina se detectó sólo en el 6% de las muestras y en la fase particulada. Esta diferencia puede explicarse por el hecho de que fue prohibido recientemente y en los estudios anteriores se muestreó en distintos tipos de cultivo: maíz, cereales o legumbres [185,189,238].



Las concentraciones obtenidas en *inyección split* y *splitless* fueron comparables, excepto en tres muestras en las que el propacloro sólo se detectó mediante la inyección en *modo splitless*, pero por debajo del límite de cuantificación. Los datos de concentración de los plaguicidas medidos se recogen en la Tabla 41.

Los plaguicidas propacloro, metilclorpirifos, malatión, clorpirifos y fentión en la fase particulada, y el metilclorpirifos y el clorpirifos en la fase gaseosa, fueron los plaguicidas con mayor concentración registrados. El rango de concentraciones fue de 0,08-5,83 ng m<sup>-3</sup> y de 19,97 – 1428 ng m<sup>-3</sup> en el material particulado y en la fase gaseosa, respectivamente. Este resultado se puede correlacionar con la **actividad de labranza** en las regiones muestreadas, donde las mayores cantidades de plaguicidas registradas fueron observadas en los cultivos de naranja y melocotón, correspondiendo con el 85% de la actividad agrícola de la zona (datos suministrados por Generalitat Valenciana). Los cultivos del albaricoque, pera, ciruela, cereza y tomate también son de gran relevancia y completan la actividad agrícola en esta área (cerca del 15% restante). Las cantidades de plaguicidas piriproxifeno y bitertanol que se aplican a estos últimos cultivos son mucho menores que las aplicadas a los cultivos de gran tamaño, por lo tanto esto puede explicar la baja detección de estos plaguicidas en las muestras de aire.

Nuestros valores para el **propacloro** y el **malatión** están de acuerdo con los resultados obtenidos por otros investigadores para estos plaguicidas en la fase particulada en zonas rurales y agrícolas similares [190,234]. Por otra parte, los valores de fase gaseosa determinados en nuestro estudio fueron significativamente más altos que los de otros estudios en diferentes zonas rurales, probablemente debido a una diferente distribución gas/partícula originada por factores ambientales [189,190]. Una plausible explicación de este resultado tan significativo, puesto que los valores son bastante altos, podría ser que la toma de muestras – recogidas en primavera y verano – fuera coincidente con la aplicación de estos plaguicidas en los cultivos e invernaderos [181].

*Tabla 41. Concentración de las muestras positivas (ng m<sup>-3</sup>) de las 33 muestras ambientales recogidas durante 2008-2009. Para la fase de gas, se listan el promedio de los resultados obtenidos de ambos tipos de cartuchos seleccionados (XAD-2 y XAD-4).*

	AUTORIZACIÓN		Actual	FASE PARTICULADA				FASE GAS			
	Campañas de muestreo			casos	%	min	max	casos	%	min	max
Propaclo	Sí	hasta 31/10/2009	No	14	42	0,18	5,83	2	6	57	82
Etalfluralina	No		Sí	-	-	N.D	N.D	-	-	N.D	N.D
Trifluralina	Sí	hasta 31/12/2008	No	2	6	0,08	0,30	-	-	N.D	N.D
Benfluralina	Sí		Sí	2	6	0,09	0,14	-	-	N.D	N.D
Lindano	No		No	-	-	N.D	N.D	-	-	N.D	N.D
Metilclorpirifos	Sí		Sí	10	30	0,13	1,23	5	15	21	51
Propanil	Sí	hasta 31/10/2009	No	-	-	N.D	N.D	-	-	N.D	N.D
Malatión	Sí	hasta 06/08/2008	Sí	10	30	0,45	4,5	2	6	185	577
Clorpirifos	Sí		Sí	6	18	0,22	2,66	13	39	29	1428
Fentión	No		No	6	18	0,08	4,46	4	12	20	1268
Clorfenvinfós	No		No	2	6	1,10	3,09	1	3	187	N.D
Metidatió	No		No	-	-	N.D	N.D	2	6	48	512
Buprofezin	Sí	hasta 31/09/2009	No	-	-	N.D	N.D	-	-	N.D	N.D
Tebuconazol	Sí		Sí	-	-	N.D	N.D	-	-	N.D	N.D
Piriproxifen	Sí		Sí	-	-	N.D	N.D	-	-	N.D	N.D
Bitertanol	No		No	-	-	N.D	N.D	-	-	N.D	N.D

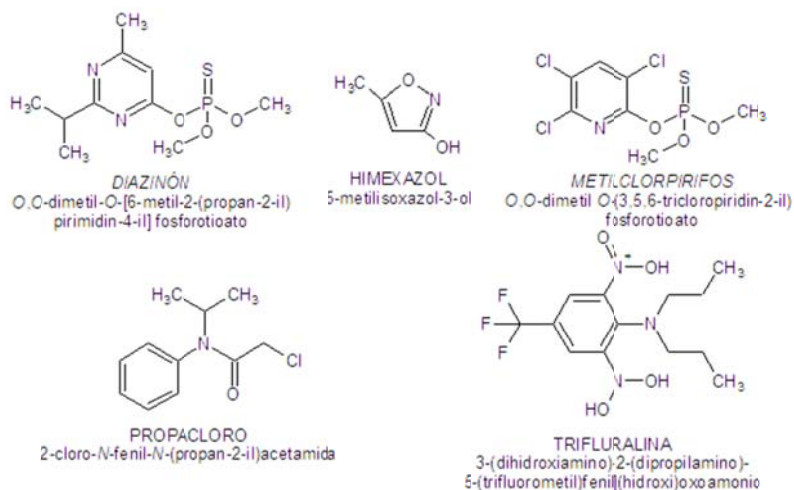
N.D: no detectado; Error < 5%

#### IV.4.4 MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTE DE LA OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DE PLAGUICIDAS

El objetivo de esta serie de estudios ha sido mejorar la comprensión de la degradación atmosférica de plaguicidas y la identificación de los productos generados, especialmente en la generación de compuestos multi-oxigenados en fase gaseosa y en el material particulado.

Las reacciones atmosféricas simuladas fueron fotólisis, ozonólisis y foto-oxidación con radicales OH en presencia y/o ausencia de óxidos de nitrógeno.

Los plaguicidas seleccionados fueron diazinón (O,O-dimetil-O-[6-metil-2-(propan-2-il)pirimidin-4-il]fosforotioato), himexazol (5-metilisoxazol-3-ol), metilclorpirifos (O,O-dimetil-O-(3,5,6-tricloropiridin-2-il)fosforotioato), propacloro (2-cloro-N-fenil-N-(propan-2-il)acetamida) y trifluralina (3-(dihidroxi-amino)-2-(dipropil-amino)-5-(trifluorometil)fenil(hidroxi)oxoamónio).



## IV.4.4.1 CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN

La reacción de fotólisis (*Plaguicida + luz solar* → *Productos*) se describe por una cinética de primer orden, de acuerdo con la expresión de la **velocidad de reacción** ( $v$ ):

$$v = J \times [Plag] \quad [\text{ec.7}]$$

donde  $J$  es la constante de velocidad para la fotólisis del plaguicida en una concentración  $[Plag]$ .

La velocidad de reacción para las fotólisis indirecta, o degradaciones con un reactivo en una concentración  $[R]$ , se describe por una ley de velocidad de segundo orden.

$$v = k_R \times [Plag] \times [R] \quad [\text{ec.8}]$$

donde  $k_R$  corresponde con  $k(O_3)$  y  $k(OH)$ , que son las constantes de velocidad para la reacción con radicales OH y la reacción con ozono, respectivamente, siendo  $[O_3]$  y  $[OH]$  las correspondientes concentraciones molares de los reactivos.

Los ensayos, en los que participaron todos los miembros del grupo de investigación de química atmosférica, permitieron el cálculo de las constantes cinéticas (Tabla 42).

**Tabla 42. Constantes de velocidad de reacción calculadas para las degradaciones atmosféricas de los plaguicidas.**

Plaguicida	$J_{luz}$ ( $s^{-1}$ ) <sup>*</sup>	$k(O_3)$ ( $cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$ )	$k(OH)$ ( $cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$ )	$\tau$ (min)
Diazinon	$< 1 \times 10^{-5}$	N.D	$(3,5 \pm 1,2) \times 10^{-11}$	240
Himexazol	$< 5 \times 10^{-6}$	$(3,2 \pm 0,6) \times 10^{-19}$	$(4,4 \pm 0,8) \times 10^{-12}$	1158
Metilclorpirifos	$< 2,5 \times 10^{-5}$	$< 2 \times 10^{-18}$	$(4,0 \pm 0,8) \times 10^{-11}$	1200
Propaclor	$< 2 \times 10^{-5}$	$< 1,5 \times 10^{-19}$	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^{-11}$	210
Trifluralina	$(1,2 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	N.D	$(1,7 \pm 0,4) \times 10^{-11}$	15

<sup>\*</sup> $J(NO_2) = (8,2 \pm 0,6) \times 10^{-3} s^{-1}$ , N.D: no determinado

Las constantes de velocidad de reacción mediante **fotólisis** ( $J$ ) fueron inferiores a  $2,5 \times 10^{-5} s^{-1}$ , excepto para la trifluralina que alcanzó  $1,2 \times 10^{-3} s^{-1}$ . Como la dilución promedio que ocurre en la cámara de simulación EUPHORE es del mismo orden ( $\approx 10^{-5} s^{-1}$ ), no fue posible

discriminar entre este proceso y la propia reactividad de las especies, a excepción de la trifluralina. No obstante, los valores obtenidos están de acuerdo con los descritos para otros plaguicidas cuyos valores oscilan de  $10^{-6}$  a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Las constantes de velocidad de **reacción con el ozono**,  $k(O_3)$ , en los casos determinados fueron inferiores a  $2 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , lo que significa que la reactividad con el ozono es insignificante. Valores similares para otros plaguicidas, variando entre  $10^{-20}$  y  $10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  han sido publicados.

Las constantes de velocidad de **reacción con los radicales OH** o foto-oxidaciones,  $k(OH)$ , estuvieron entre  $4,4 \times 10^{-12}$  y  $1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Los valores obtenidos están de acuerdo con los obtenidos para otros plaguicidas cuyos valores oscilan entre  $10^{-14}$  y  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , siendo relativamente elevada su reactividad con los radicales OH.

Estos resultados permiten obtener información para describir la reactividad de los plaguicidas en la atmósfera, puesto que es posible calcular su **vida atmosférica** ( $\tau$ ).

$$\tau = \frac{1}{J} + \frac{1}{k_{O_3}[O_3]} + \frac{1}{k_{OH}[OH]} \quad \text{[ec.9]}$$

Como  $\tau$  es la relación entre el tiempo necesario para desaparecer  $1/e$  de la concentración inicial, un valor alto significa que el plaguicida persiste en la atmósfera sin degradación. En términos generales, los plaguicidas estudiados no son persistentes ya que tienen una vida útil en el aire del orden de minutos a horas. Por ejemplo, teniendo en cuenta  $[O_3] = 75 \text{ ppb}$  (típico valor en la ciudad de Valencia en verano) y  $[OH] = 2 \cdot 10^6 \text{ molécula cm}^{-3}$  (promedio de 12 horas durante el día), las vidas medias atmosféricas son de 4h para el diazinon, 19,3h para el himexazol, 3,5 h para el metilclorpirifos, 20h para el propacloro, y 15 min para la trifluralina.

## IV.4.4.2 FORMACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO

En la Figura 49 se muestran los **perfiles de formación de material** particulado registrados con el sistema TEOM, a partir de la sdegradaciones atmosféricas simuladas de los cinco plaguicidas seleccionados. A diferencia de otros plaguicidas cuya reactividad atmosférica no origina la formación de material particulado - por ejemplo, lidano -, al menos en la reacción de foto-oxidaciónse produjo la formación de partículas detectables. Este proceso ocurrió con un cierto retraso porque se observó entre 1 y 4 horas después de iniciar la reacción.

Los **rendimientos máxicos** ( $Y$ ) se calcularon a partir de la pendiente de la regresión lineal de la concentración máxica del material particulado formado corregido con la cantidad de plaguicida reaccionado. Este dato es coincidente con el obtenido a partir de la ecuación (ec.2) propuesta por Odum et al., 1996 [212] donde se calcula el rendimiento en el máximo de formación en función del precursor consumido en ese máximo (Tabla 43).

*Tabla 43. Rendimiento máxico de la formación del material particulado en la degradación atmosférica de plaguicidas.*

<b>Plaguicida</b>	<b>Tipo de Experimento</b>	<b>Y (%)</b>
Diazinón	Fotólisis	< 0,1
	Foto-oxidación	44,0
Himexazol	Ozonólisis	< 0,1
	Fotólisis	0,1
	Foto-oxidación en ausencia de NO <sub>x</sub>	4,7
	Foto-oxidación en presencia de NO <sub>x</sub>	4,8
Metilclorpirifos	Ozonólisis	< 0,1
	Fotólisis	< 0,1
	Foto-oxidación en ausencia de NO <sub>x</sub>	8,0
	Foto-oxidación en presencia de NO <sub>x</sub>	21,0
Propaclaro	Ozonólisis	< 0,1
	Fotólisis	< 0,1
	Foto-oxidación en presencia de NO <sub>x</sub>	15,0
Trifluralina	Fotólisis	42,5
	Foto-oxidación en ausencia de NO <sub>x</sub>	15,0

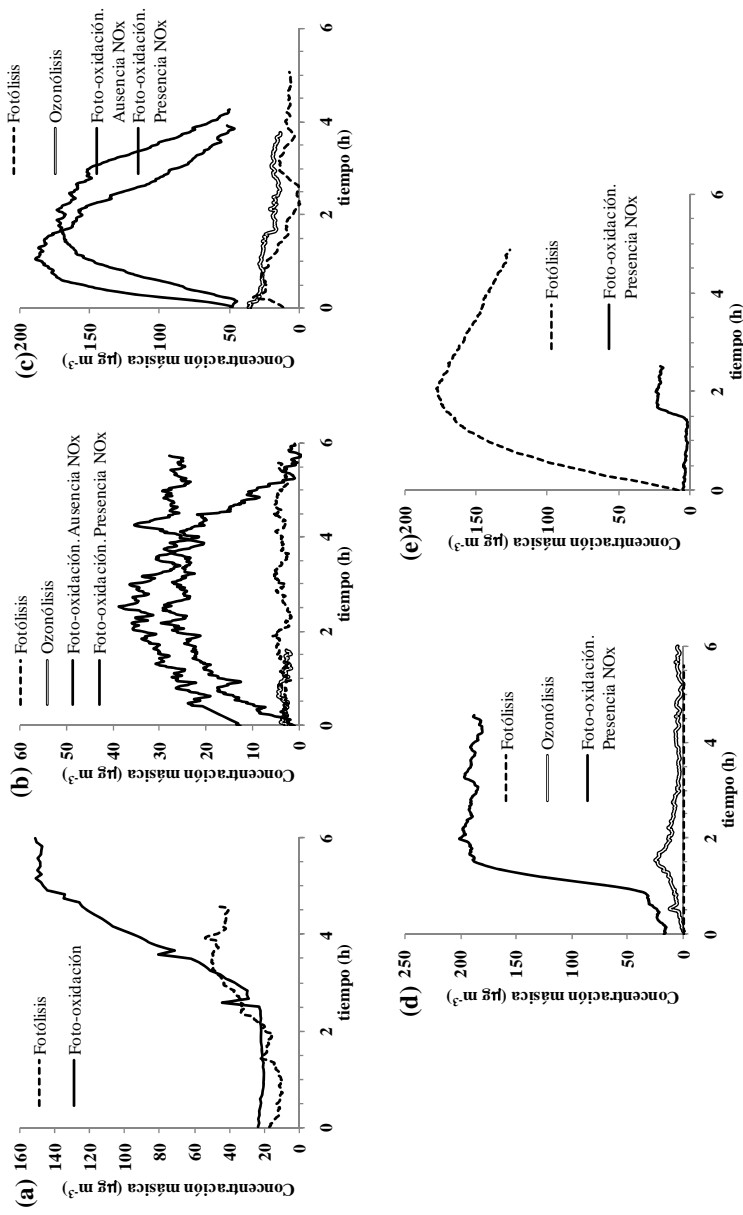


Figura 49. Perfiles del material particulado: (a) diazinón, (b) himexazol, (c) metilclorpirifos, (d) propacloroy (e) trifluralina.

#### **A) DIAZINÓN**

La fotólisis del diazinón no produjo material particulado a diferencia de la foto-oxidación en presencia de  $\text{NO}_x$  con  $[\text{OH}] = 1,9 - 5,6 \times 10^6$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ . Las concentraciones de radicales fueron determinadas de forma experimental mediante la adición de di-n-butileter como trazador de radicales OH. Los rendimientos de formación de material particulado (Y) variaron entre 40 y 49%. La Figura a50 muestra la distribución del tamaño de las partículas obtenidas en la foto-oxidación de diazinón en presencia de  $\text{NO}_x$ , observándose claramente los procesos de nucleación y coagulación que ocurren a lo largo del experimento.

#### **B) HIMEXAZOL**

En todas las condiciones simuladas se obtuvo una cantidad detectable de partículas. Las concentraciones fueron de 3,4, 2,9, 28, y 40  $\mu\text{g m}^{-3}$  para fotólisis, ozonólisis, foto-oxidación en ausencia de  $\text{NO}_x$  y en presencia de  $\text{NO}_x$ , respectivamente. Los rendimientos de aerosol (Y) fueron 4,73% y 4,81 para la foto-oxidación en ausencia y presencia de  $\text{NO}_x$ , respectivamente, siendo estos valores bajos en comparación con otros compuestos heterocíclicos o aromáticos. La Figura a50 muestra la distribución del tamaño de partículas generada en la foto-oxidación del himexazol.

#### **C) METILCLORPIRIFOS**

En las reacciones de fotólisis y ozonólisis no se formó una cantidad destacable de material particulado a diferencia de ambas foto-oxidaciones. La concentración de masa máxima se obtuvo a las 1,9 h en la reacción con radicales OH en ausencia de  $\text{NO}_x$  y 1 h en presencia de  $\text{NO}_x$ , después del inicio de la reacción. La concentración másica registrada de 125,3  $\mu\text{g m}^{-3}$  y 134,5  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente y los rendimientos de formación del material particulado calculados (Y) fueron 8% y 21%. La Figura a50 muestra la distribución del tamaño de partículas generada en la foto-oxidación con OH en ausencia o en presencia de  $\text{NO}_x$  del metilclorpirifos.

#### **D) PROPACLORO**

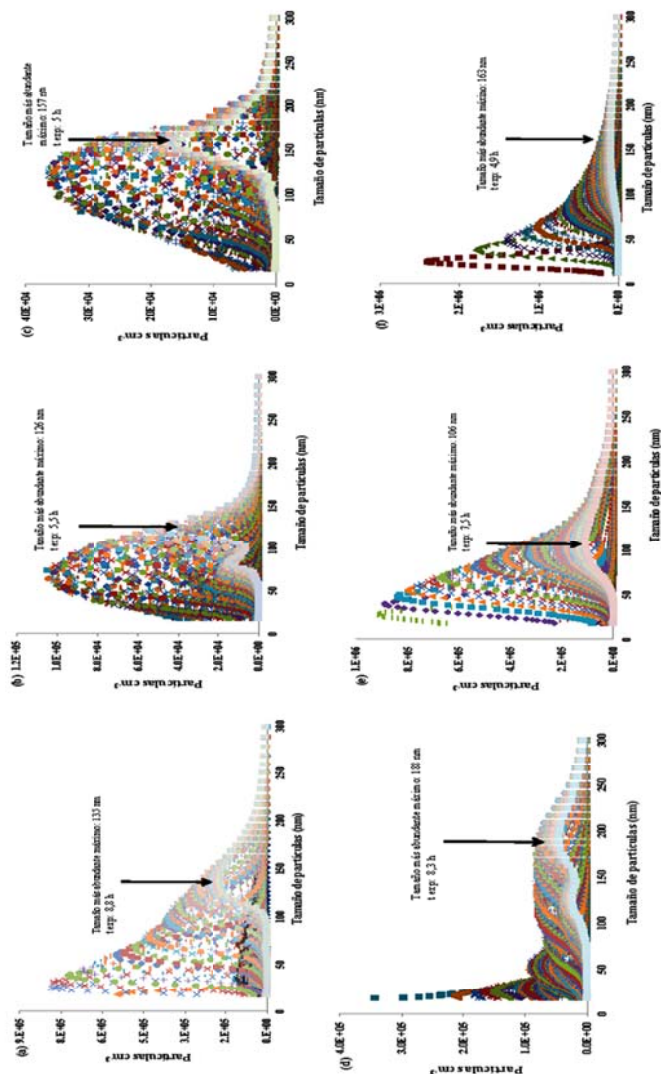
En las reacciones de fotólisis y ozonólisis del propacloro no se formó una cantidad destacable de material particulado, pero la concentración másica del material particulado aumentó rápidamente a las 1,6h del inicio del experimento de la foto-oxidación en presencia de  $\text{NO}_x$ .



Este valor máximo de la concentración de masa ( $144 \mu\text{g m}^{-3}$ ) corresponde a un rendimiento ( $Y$ ) del 15%. El perfil de formación muestra que una pequeña cantidad de material particulado antes de la adición de HONO. Este comportamiento, dada su presión de vapor, se debe a la partición del compuesto introducido en fase gaseosa a fase particulada, tal como se ha descrito previamente en este capítulo.

#### *E) TRIFLURALINA*

Los perfiles de formación de material particulado de la trifluralina con el tiempo mostraron un rápido aumento en la concentración la reacción de fotólisis, mucho mayor que en la reacción de foto-oxidación. La concentración de masa máxima se obtuvo, después del inicio de la reacción, a las 2,5 h en la fotólisis y 0,5 h en la foto-oxidación, siendo la concentración másica registrada de  $197,3 \mu\text{g m}^{-3}$  y  $25,1 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Los rendimientos de formación del material particulado ( $Y$ ) fueron del 42% y 15%, respectivamente y el tamaño de partícula también aumentó con el tiempo de reacción (Figur a50).



Figur a50. Perfiles de distribución de tamaño de partícula en: (a) foto-oxidación del diazinón en presencia de NO<sub>x</sub>, (b) foto-oxidación del himexazol en ausencia de NO<sub>x</sub>, (c) foto-oxidación del himexazol en presencia de NO<sub>x</sub>, (d) foto-oxidación del metilclorpirifos en ausencia de NO<sub>x</sub>, (e) foto-oxidación del metilclorpirifos en presencia de NO<sub>x</sub>, (f) fotólisis de trifluralina.

#### IV.4.4.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Esta parte del estudio se centró principalmente en la determinación de los compuestos multi-oxigenados presentes en fase gaseosa y en el material particulado. En algunos casos se analizaron los perfiles de formación de los principales productos gaseosos y se estableció la reactividad teórica del plaguicida y de sus principales derivados. Para ello, se aplicó los métodos desarrollados por Kwok y Atkinson, 1995 [239] basados en las relaciones de estructura-actividad (SAR) (*structure-activityrelationship*).

##### A) DIAZINÓN

Los productos de degradación en fase gaseosa con los picos más intensos fueron tipo carbonilo, sin embargo, ninguna estructura pudo ser propuesta. Pequeñas trazas de hidroxidiazinón, hidroxidiazoxón, diazoxon y 2-isopropil-6-metil-pirimidinil-4-ol fueron detectadas también. Por otro lado, los principales **productos multi-oxigenados** detectados en la fase particulada fueron ácidos carboxílicos e hidroxi-compuestos: hidroxidiazinón, hidroxidiazoxón, 2-isopropil-6-metil-pirimidinil-4-ol y ácido dietiltiophosfonico ( $(C_2H_5)_2P(S)OH$ ). Los fragmentos característicos que permitieron su identificación fueron los genéricos 131, 117 y 73 que corresponden a  $[CH_2-COO-Si(CH_3)_3]^+$ ,  $[COOSi(CH_3)_3]^+$  y  $[Si(CH_3)_3]^+$ , respectivamente. Además, se observaron los fragmentos de los productos derivatizados  $[M^+]$  y  $[M-15]^+$  siendo 392 y 377 para el hidroxidiazinón (PM=320), 376 y 361 para hidroxidiazoxón (PM=304), 224 y 209 para el 2-isopropil-6-metil-pirimidinil-4-ol (PM=152), y 194 y 179, para el ácido dietiltiophosfonico (PM=122), respectivamente. Dado que ninguno de estos productos están comercialmente disponibles, los rendimientos no pudieron ser determinados correctamente. No obstante, el 2-isopropil-6-metil-pirimidinil-4-ol parece ser el principal compuesto formado.

Hay que resaltar que el diazoxón, - dietil 2-isopropil-6-metil-4-pirimidinil ester,  $C_{12}H_{21}N_2O_4P$  de PM=288 - que sería el producto mayoritario esperado de la reacción según el modelo SAR, no ha sido detectado en el material particulado formado. Es posible que el diazoxón sea uno de los principales productos que se forman al inicio de la degradación, pero que continúa reaccionando para formar el hidroxidiazoxón que ha sido detectado en la fase particulada.

### **B) HIMEXAZOL**

El consumo del himexazol fue del 3,0, 4,0, 28,8, y 50,0% para la fotólisis, la ozonólisis, la foto-oxidación en ausencia y en presencia de NO<sub>x</sub>, respectivamente.

Los principales **productos gaseosos** fueron ozono, ácido nítrico, dióxido de nitrógeno, óxido de nitrógeno y ácido fórmico. Otros compuestos en fueron formaldehído, ácido nitroso, metilglioxal y peroxiacetilnitrato. Aunque las velocidades de reacción fueron bajas, los resultados señalaron una formación importante de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> en la fotólisis y NO<sub>2</sub> en la ozonólisis. La cantidad producida y la formación simultánea de ambos gases se interpretaron como una pérdida de N-átomo, durante la escisión del anillo del isoxazol. En el caso de la fotólisis, el equilibrio entre NO y NO<sub>2</sub> produce radicales que reaccionan con O<sub>2</sub> para formar ozono. En caso de ozonólisis, la liberación directa de NO<sub>2</sub> o la reacción entre el NO y el ozono promueve el aumento de la concentración de NO<sub>2</sub>. Las altas concentraciones de NO<sub>2</sub>, NO, HNO<sub>3</sub> y PAN registradas en los experimentos de foto-oxidación confirman la pérdida de un átomo de nitrógeno del heterociclo, mientras que HCHO, ácido fórmico y metilglioxal se produjeron por escisión oxidativa de enlaces C-C.

Los **compuestos multi-oxigenados** no pudieron ser detectados en las reacciones de fotólisis y ozonólisis. La Figura 51 muestra un cromatograma de los productos formados en la foto-oxidación. Un total de 23 productos, listados en la Tabla 44, se detectaron en ambos tipos de foto-oxidaciones y encontrándose en la mayoría de casos, tanto en la fase gaseosa como en la particulada.

Tabla 44. Lista de productos multi-oxigenados procedentes de la foto-oxidación del himexazol. A: Ausencia de NO<sub>3</sub>, B: Presencia de NO<sub>3</sub>.

	Producto de degradación	PM	MF	t.r	Experim.	Fase	Principales fragmentos m/z
1	Hidroxi-compuesto	-		5,4	A y B	gas/partícula	75, 86, 103, 147, 159
2	Pat Himexazol	99	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	6,6	A y B	gas/partícula	73, 99, 101, 128, 156, 171
3	Pat Acetaldehído	44	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	7,2	A y B	gas/partícula	181, 239
4	Hidroxi-compuesto	-		7,5	A y B	gas	73, 86, 117, 147, 163, 198, 237
5	Hidroxi-compuesto	-		7,8	A	gas	73, 86, 147, 165, 180
6	Pat Acetona	58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	8,0	A y B	gas/partícula	181, 253
7	Hidroxi-compuesto	-		8,6	A	gas	73, 117, 147, 268, 283
8	Pat Ácido 3-Hidroxi-butanóico	104	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	9,4	A y B	gas	73, 131, 143, 147, 205, 233
9	Ceto-compuesto	-		9,6	B	gas	110, 181, 195, 305, 322
10	Pat Ácido 2-Oxopropanoico	88	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	10,7	B	partícula	73, 86, 115, 116, 117, 145
11	Pat Hidroxiacetona	74	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	11,9	A y B	gas	73, 181, 311, 326, 341
12	Pat 3-Oxobutanal 1° pico	86	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	12,3	B	gas/partícula	147, 181, 281
12'	2° pico	86	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	12,5	B	gas/partícula	181, 281
13	Tent 4-Hidroxi-butan-2-ona	88	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	13,1	B	gas	73, 147, 181, 340
14	Hidroxi-compuesto	-		13,4	A y B	gas	73, 147, 243, 266, 293
15	Tent 5-(Hidroximetil) isoxazol-3-ol	115	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	13,6	A y B	gas	73, 259
16	Tent 4,4-Dihidroxi-4-nitrosobutan-2-ona 1° pico	133	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	13,7	A y B	gas/partícula	73, 86, 117, 147, 181, 253, 283, 341, 358, 385, 400
17	Tent 3-Hidroxisoxazole-5-carbaldehído	113	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	13,8	B	gas	181, 308
16'	4,4-Dihidroxi-4-nitrosobutan-2-ona 2° pico	133	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	13,9	A y B	partícula	73, 142, 158, 181, 239, 340, 400
18	Tent Ácido 3,4-Dioxobutanóico 1° pico	116	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	14,2	A y B	gas/partícula	73, 75, 112, 117, 131, 147, 181, 186, 253, 266, 293, 368
18'	2° pico	116	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	14,4	A y B	gas/partícula	73, 75, 112, 117, 131, 147, 181, 186, 253, 266, 293, 368
19	Tent 1-Nitrosobuta-1,3-dieno-1,3-diol	115	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	14,9	B	gas	86, 111, 147, 259
20	Tent Ácido 3-Oxobutanóico 1° pico	102	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	15,0	A y B	gas	73, 86, 131, 181, 252, 354, 369
20'	2° pico	102	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	15,1	A y B	gas	73, 86, 131, 181, 252, 354, 369
21	Tent Ácido 2-Oxobutanedioico	132	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	16,7	B	partícula	73, 181, 456
22	Pat Glioxal 1° pico	58	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		A y B	gas/partícula	181, 448
22'	2° pico	58	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		A y B	gas/partícula	181, 448
23	Pat Metilglioxal 1° pico	72	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		A y B	gas/partícula	181, 462
23'	2° pico	72	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		A y B	gas/partícula	181, 462

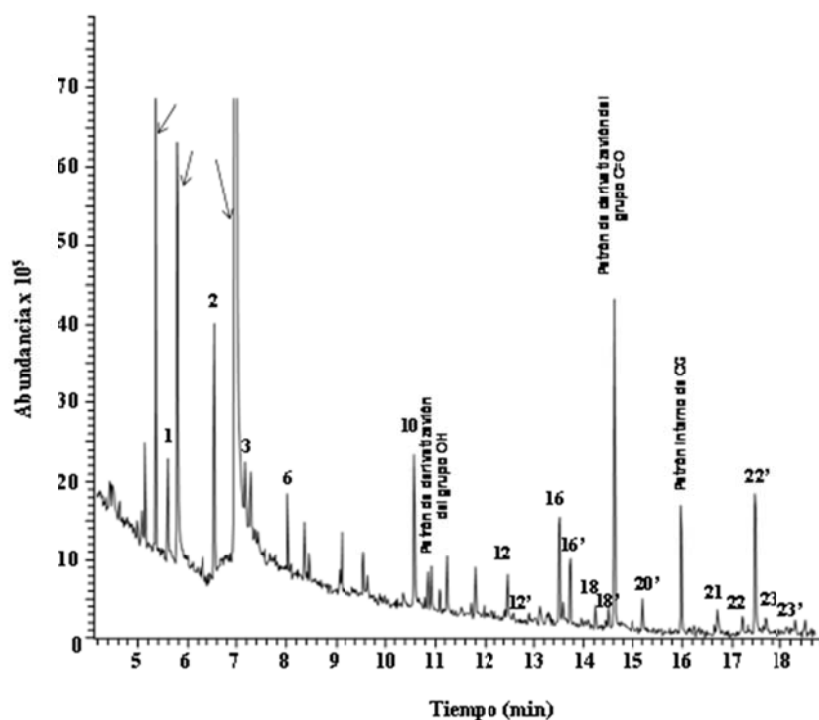


Figura 51. Cromatograma extrayendo los iones  $m/z$  73 y  $m/z$  181 de una muestra de material particulado obtenido durante la foto-oxidación del himexazol en presencia de  $\text{NO}_x$ .

Los compuestos más abundantes fueron productos con cuatro carbonos debidos a la escisión de anillo y oxigenados en las posiciones 1 y 3, que incluyen el ácido 3,4-dioxobutanoico, ácido 3-oxobutanoico (identificados de modo tentativo), ácido 3-hidroxi-butanoico, 3-oxobutanal, 4-hidroxi-butan-2-ona, y ácido 2-oxobutanedioico. Otros nitros/nitroso compuestos sustituidos se identificaron tentativamente: 4,4-dihidroxi-4-nitrosobutan-2-ona y 1-nitrosobuta-1,3-dieno-1,3-diol (Figura 52).

Además, se detectaron compuestos de cadena corta como ácido 2-oxopropanoico, acetona, acetaldehído, y/o hidroxiacetona. El glioxal y el metilglioxal se detectaron en fase gaseosa y particulada. Finalmente, sólo se detectaron a niveles traza, dos productos multi-oxigenados que mantienen la estructura del anillo identificados tentativamente como 5-(hidroximetil)isoxazol-3-ol y 3-hidroxisoxazol-5-carbaldehído.

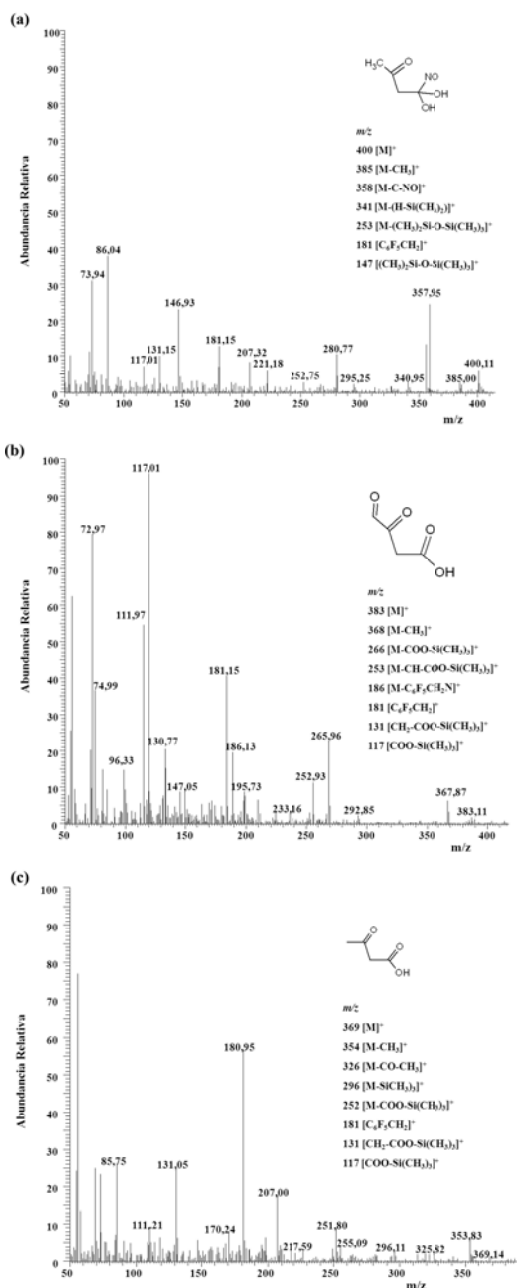


Figura 52. Espectro de masas de los compuestos identificados de forma tentativa en la foto-oxidación del himexazol (a) 4,4-dihidroxi-4-nitrosobutan-2-ona, (b) ácido 3,4-dioxobutanoico, (c) 3-oxobutanoico.

### C) METILCLORPIRIFOS

El producto más importante en cuanto a su rendimiento de formación fue el ozono en las reacciones llevadas a cabo en presencia de  $\text{NO}_x$ , con un rendimiento próximo al 20%. En todo los experimentos, se produjo dióxido de azufre con rendimientos de alrededor del 20%, mientras que el formaldehído se encontró en pequeñas cantidades (~2%), siendo la producción de ácido clorhídrico insignificante, lo que indica que la degradación del anillo aromático no es importante en estas condiciones de oxidación.

Los principales **productos multi-oxigenados**, detectados fueron la oxona del metilclorpirifos y el 3,3,6-tricloro-2-piridinol (Figura 53). La oxona sólo se detectó en la fase particulada, mientras que el 3,3,6-tricloro-2-piridinol se encontró en ambas fases. La ausencia de patrones de estos productos no permitió la cuantificación de estas especies, pero, de acuerdo a su naturaleza química y las áreas de los picos cromatográficos, ambos productos parecen formarse en cantidades aproximadamente similares. Finalmente se detectó un compuesto con peso molecular 142 y que contiene un grupo OH asignado tentativamente a la molécula  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$ .

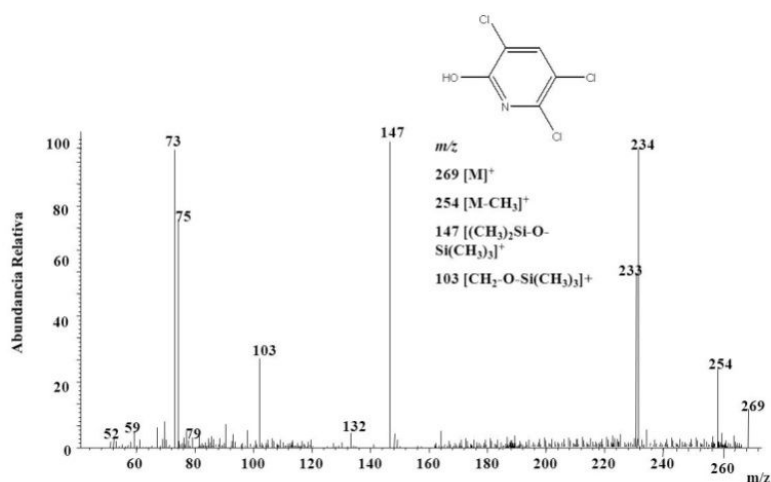


Figura 53. Espectro de masas del compuesto identificado como tentativo en la foto-oxidación del metilclorpirifos: 3,3,6-tricloro-2-piridinol.



**D) PROPACLORO**

La espectroscopía FTIR y el sistema GC-MS detectaron acetona, formaldehído y cloruro de formilo pero en concentraciones muy bajas. Así pues, parece que la abstracción de H del grupo isopropilo representa una vía de reacción menor. Además, los datos obtenidos sugirieron que los productos de reacción primarios fueron compuestos dicarbonílicos insaturado, que se generaron tras la adición de radicales OH al anillo aromático.

En la **fase particulada**, se detectaron varios compuestos policarbonílicos a los que no se les pudo asignar una estructura, que indican su rápida polimerización. Esto implica que la ruta de reacción principal de la reacción es, probablemente, la adición al anillo aromático del grupo OH en lugar de la abstracción de un átomo de hidrógeno. El destino principal del aducto formado por la adición al anillo debe ser la apertura de anillo para producir compuestos dicarbonílicos insaturados, pero no se pudo confirmar experimentalmente.

**E) TRIFLURALINA**

Los compuestos gaseosos mayoritarios detectados mediante cromatografía líquida y gaseosa fueron formaldehído, acetaldehído y propanaldehído. Un pequeño compuesto fue detectado por el sistema GC-MS a nivel de trazas, y dado su tiempo de retención y peso molecular corresponde a la  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-2,6-dinitro-N-propil-p-toluidina (PM =293). Los datos del FTIR coinciden puesto que detecta la formación de un producto de características de absorción similares a los de la trifluralina. La ausencia del correspondiente patrón impidió confirmar esta hipótesis.

Finalmente, el producto principal identificado fue 2-etil-4-nitro-6-(trifluorometil)-1H-bencimidazol en material particulado. La propuesta de esta estructura se basó en los fragmentos  $m/z$  259  $[M^+]$ , 258  $[M-H]^+$ , 244  $[M-CH_3]^+$ , 240  $[M-F]^+$ , 213  $[M-NO_2]^+$ , 212  $[C_8H_4-N_3O_2F_2]^+$  o  $[C_{10}H_7N_2F_3]^+$ , 198  $[C_{10}H_7F_3N]^+$  y 185  $[C_7H_3N_2F_2O_2]^+$  o  $[C_8H_4N_2F_3]^+$ .

#### IV.4.4.4 INTERPRETACIÓN DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN

En este apartado se evalúan las posibles rutas de reacción en función de los datos de la bibliografía - experimentales y basados en el método SAR - y los hallazgos realizados en la cámara EUPHORE.

Se pueden establecer unas **pautas generales** para describir los mecanismos de reacción de los plaguicidas en la atmósfera. La fotólisis origina reacciones de descomposición o isomerización. La ozonólisis activa de los enlaces carbono-carbono insaturados y las consecuentes reacciones de oxidación para producir compuestos multi-oxigenados (alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos). Las principales rutas con los radicales OH son la abstracción de átomos de hidrógeno reactivos, adición a enlaces múltiples no aromáticos, adición a anillos aromáticos y reacciones con grupos nitrogenados, azufrados y fosforados. La secuencia de procesos de transformación para la captación de átomos de hidrógeno reactivos comienza con la formación de un radical alquilo. Este radical reacciona con el oxígeno para dar un radical alquilperóxido que puede producir el correspondiente aldehído o cetona. La adición de radicales OH a los resultantes anillos aromáticos forma compuestos hidroxi-aromáticos (compuestos con anillo retenido), radicales hidropéroxido o hidroxi-compuestos de cadena lineal (compuestos con escisión de anillo). Finalmente, otras reacciones darán dióxido de carbono, nitrógeno, así como compuestos mono y di-carboxílicos.

##### A) DIAZINÓN

El grupo funcional P=S es clave en la reactividad atmosférica del diazinón propuesta en la Figura 54. Tuazon et al., 2007 [240] describió anteriormente que los productos derivados de la oxidación iniciada por radicales OH de los grupos  $(C_2H_5)_3PS$  y  $(C_2H_5)_2P(S)CH_3$  son consistentes con un mecanismo que implica la adición al enlace P=S siguiendo dos modos diferentes.

La descomposición del radical formado por adición de OH al átomo de P podría proporcionar la formación del 2-isopropil-6-metil-pirimidinil-4-ol, que es el principal compuesto observado en los productos de reacción. Mientras que la adición de OH en al átomo de S, después de la formación inicial de un complejo con H, explicaría la formación del diazoxón. Una tercera vía implicaría la abstracción del

átomo de H del grupo isopropilo para formar el hidroxidiazinón, que después de varios pasos, también podría originar el hidroxidiazoxon y otros compuestos hidroxilados.

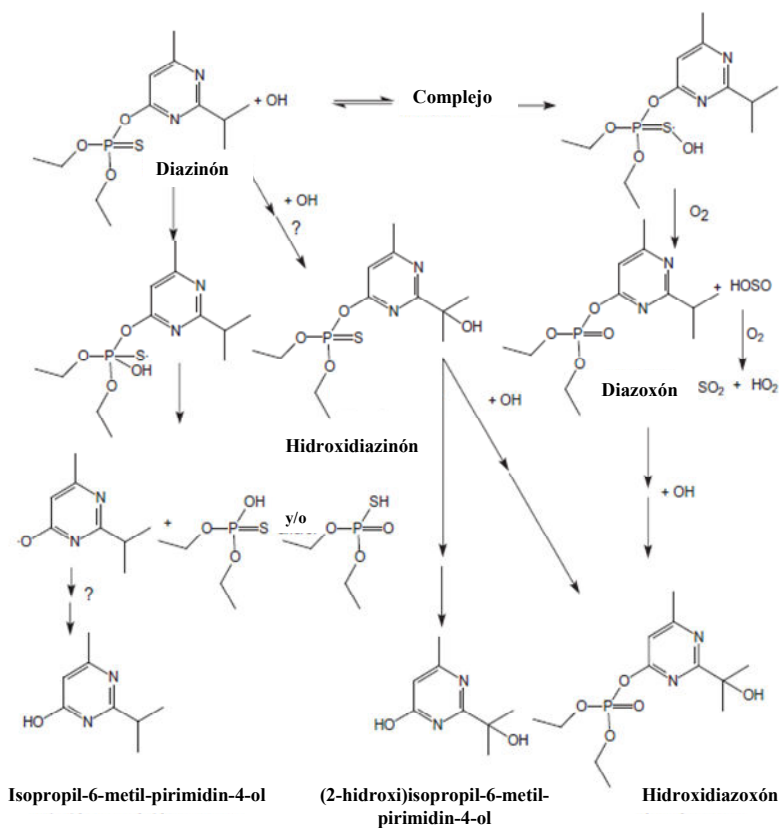


Figura 54. Mecanismo de degradación atmosférica del diazinón

### B) HIMEXAZOL

La reacción del radical OH con el himexazol puede tener lugar a través de dos vías: adición del OH o abstracción del átomo de H en el anillo aromático. Sin embargo, las constantes de velocidad previstas, basados en sistemas aromáticos, sugieren que la adición del OH al doble enlace ( $10^{-14}$ - $10^{-10}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) predomina respecto a la abstracción de H ( $10^{-17}$ - $10^{-14}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). En un estudio anterior realizado por nuestro grupo, se propuso como un canal de reacción importante, el ataque del OH seguido por la ruptura del enlace C-C, de acuerdo con la

vía de reacción general para los radicales alcoxi de los anillo de 5-miembros que contiene oxígeno [44,241]. Sin embargo, el principal producto esperado (ácido N-(acetiloxi)-2-oxoetanimídico) no se ha detectado. La reacción debe transcurrir a través de un complejo pre-reactivo donde el radical OH se forma un enlace de hidrógeno con el  $\pi$ -sistema aromático, como se sugiere en la literatura [242]. Después, hay un ataque nucleofílico a varios átomos de carbono, según las sustituciones en el anillo de isoxazol. La propuesta de adición del OH al anillo aromático de himexazol se representa en la Figura 55 en base al orden de densidad de carga positiva: C-3 (grupo hidroxilo) > C-5 (grupo metilo) >> C-4 (no sustituido). El aducto radicalario es estabilizado por resonancia, ya que existe una deslocalización a través de los átomos restantes del anillo. Reacciones consecutivas conducen a la ruptura del anillo, a la pérdida de los óxidos de nitrógeno y a la formación de productos C4 con grupos 1,3-oxigenados. Esta hipótesis se ve reforzada por el hecho de que este proceso está entrópicamente favorecido.

Por otra parte, después de que el  $\pi$ -sistema aromático se pierda, la escisión del enlace N-O ( $\sim 220 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y del enlace C-N ( $\sim 300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) es más favorable que la escisión del enlace C-O ( $\sim 360 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) o enlaces C-C ( $\sim 350 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Aunque, la ruta propuesta es consistente con los productos de reacción detectados, la falta de otros datos experimentales introduce una cierta incertidumbre acerca de los productos intermedios. Se propone la formación de radicales alcoxi y puentes peróxido, reordenamientos e isomerizaciones, ya que se han descrito para la escisión de anillos aromático de otros sistemas [243,244]. Una mayor degradación de C4-productos conduce los productos multi-oxigenados de menor tamaño. Estos productos se identifican comúnmente en la foto-oxidación de hidrocarburos insaturadoso compuestos aromáticos. Además, se espera una alta barrera exotérmica para la abstracción de H del sistema del anillo isoxazol, porque la reacción cambia el  $\pi$ -sistema del anillo, ya que se produce en otros sistemas aromáticos tales como el benceno o pirrol [241]. Sin embargo, la abstracción de H del grupo metilo de himexazol puede ser una reacción relevante, ya que se produce en reacciones de oxidación del tolueno [242]. La ruta propuesta pasa a través de un intermedio peróxido, estabilizado por deslocalización a través del sistema  $\pi$ -aromático, para formar finalmente el producto oxigenado estable. La detección del ácido 3,4-dioxobutanoico y del ácido 2-

oxobutanedioico (grupo oxigenado en la posición 1) es una evidencia directa que confirma este canal de reacción.

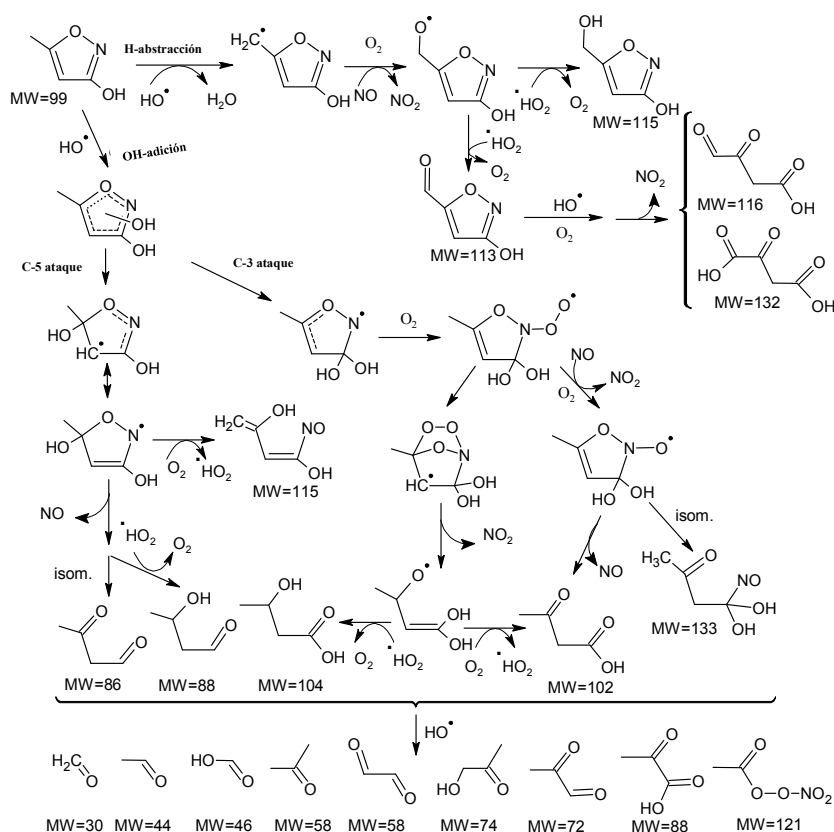


Figura 55. Mecanismo de degradación atmosférica del himexazol.

### C) METILCLORPIRIFOS

La Figura 56 recoge el mecanismo de degradación propuesta para el metilclorpirifos ( $\text{RO}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}=\text{S}$ , siendo  $\text{R}=\text{C}_5\text{HNCI}_3$ ) que explicarían los resultados registrados. El valor relativamente alto de la constante de velocidad para la reacción con los radicales OH evidencia que la posición más favorable de ataque es al grupo  $\text{P}=\text{S}$ . La adición de OH puede ocurrir ya sea en el átomo de S, después de la formación inicial de un complejo con el H, o por adición al átomo P. La formación de la oxona del metilclorpirifos ( $\text{RO}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}=\text{O}$ ) y el  $\text{SO}_2$  puede ser explicada en

términos de las reacciones subsiguientes del radical  $\text{RO}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$ . La descomposición del radical formado por adición de OH al P átomo podría explicar la formación del 3,5,6-tricloro-2-piridinol observado en los productos de reacción. La asignación del espectros de masa de uno de los productos de reacción tentativo -  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$  - sugiere que es una reacción prioritaria. También es posible que se formara por reacción con radicales hidroperoxi. Sin embargo, la poca diferencia en el rendimiento de formación del  $\text{C}_5\text{HNC}_3\text{Cl}_3\text{OH}$  entre los experimentos con y sin  $\text{NO}_x$ , indica que pueden existir otros canales de reacción no especificados que deben dar lugar a su producción. Las pequeñas cantidades de HCHO detectadas por el sistema FTIR sugieren la existencia de reacciones basadas en la pérdida de un radical metoxi ( $\text{CH}_3\text{O}$ ).

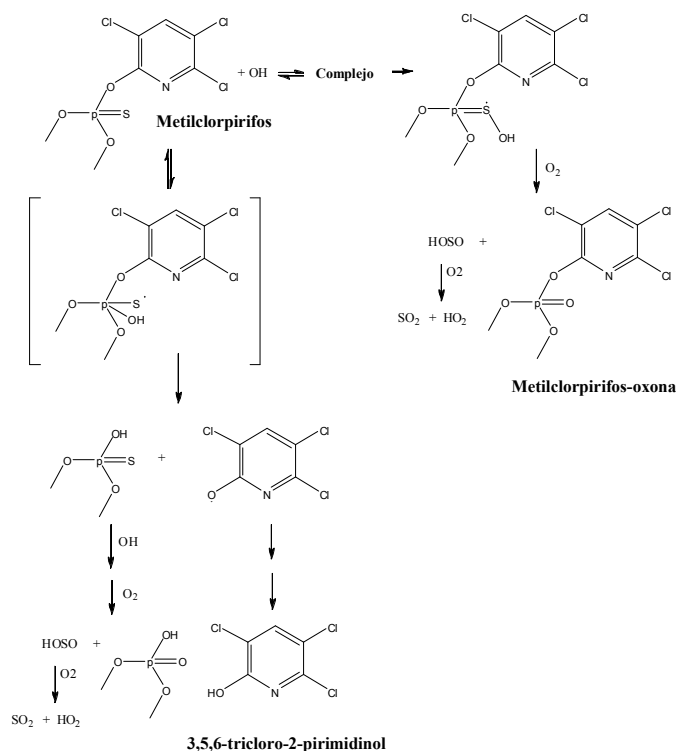
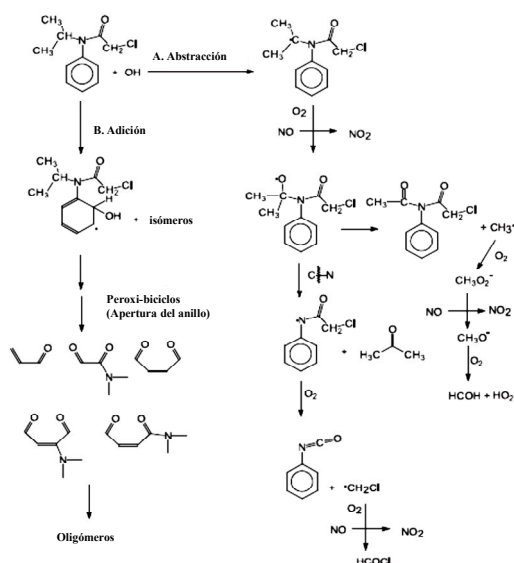


Figura 56. Mecanismo de degradación atmosférica del metilclorpirifos.

#### D) PROPACLORO

Las posibles vías de reacción para la reacción del propacloro con los radicales OH se muestran en la Figura 57. En términos de reactividad

general, las reacciones de aminas y amidas con radicales OH se produce por un proceso de abstracción del hidrógeno o mediante la adición al anillo aromático [245]. La mayor velocidad de reacción, de aminas y amidas, en comparación a los alcanos, es una consecuencia de la formación inicial de un complejo de adición entre el radical OH y el átomo de nitrógeno, seguido por posterior abstracción del átomo de H. [246]. Por lo tanto, debido a la presencia de los grupos isopropilo voluminosos que impide estéricamente la formación del complejo y el efecto de la extracción de electrones del grupo carbonilo en la amida, el coeficiente de velocidad en comparación con la observada para la reacción con la amina correspondiente, es menor [247].



**Figura 57. Mecanismo de degradación atmosférica del propacloro.**

En el propacloro, pueden tener lugar la abstracción del hidrógeno terciario del grupo isopropilo o la adición del OH al sistema aromático, siendo esta propuesta reforzada por el modelo SAR que indicó que la reacción tendrá lugar en ambas opciones con aproximadamente igual importancia. La hipótesis viene reforzada por la identificación de formaldehído, acetona, cloruro de formilo y varias especies de compuestos poli-carbónicos de elevado peso molecular, cuya estructura no ha sido posible proponer. Sin embargo, debido a la falta de nuevas

especies que corroboren los resultados, no es posible indicar cuál de las rutas propuestas está más favorecida.

### E) TRIFLURALINA

La Figura 58 resume las posibles rutas de fotólisis de la trifluralinabasadas en los datos experimentales obtenidos en las cámaras de simulación y en datos bibliográficos [248-250]. La primera etapa es una foto-excitación que conduce a un complejo energético seguido por un mecanismo que puede implicar des-alquilación, nitro-reducción y ciclación. La observación directa de formaldehído, acetaldehído y propanaldehído confirma la desalquilación mientras que la detección en la fase particulada del 2-etil-4-nitro-6-(trifluorometil)-1H-bencimidazol avala el proceso de ciclación.

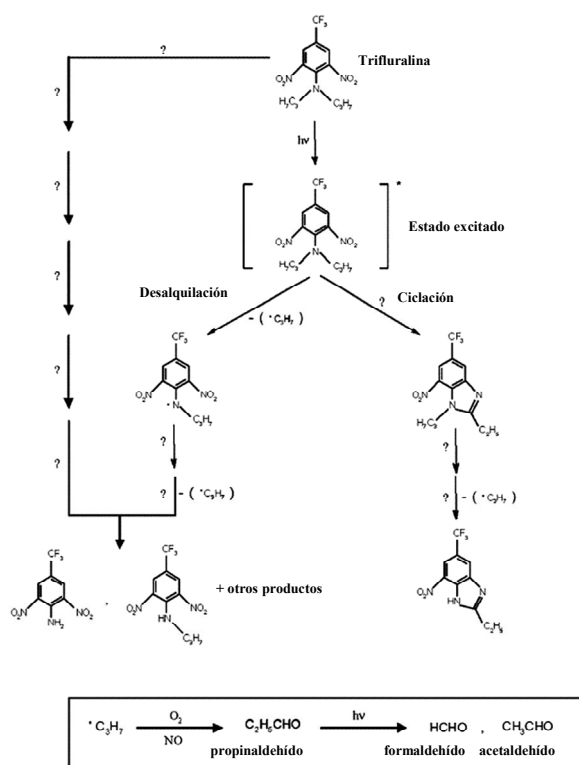


Figura 58. Mecanismo de degradación atmosférica de la trifluralina.



#### IV.4.5 IMPLICACIONES ATMOSFÉRICAS

Nuestra combinación de muestreo automatizado en cartucho (fase gaseosa) o filtro (fase particulada), extracción asistida por ultrasonidos y medida mediante el sistema GC-MS en *modo scan* ha permitido la determinación de plaguicidas con una **alta linealidad** y **sensibilidad** (límite de detección  $< \text{pg m}^{-3}$ ). La validación de la metodología llevada a cabo en la cámara de simulación EUPHORE y empleando muestras ambientales ha confirmado que este método multi-residuo permite realizar un **control de la calidad de aire de forma rutinaria**. Es aplicable para determinar desde emisiones durante la aplicación de los plaguicidas en ambientes cerrados y en cultivos (altas concentraciones) hasta la monitorización en muestras ambientales (niveles de traza).

La **campaña de muestreo** en zonas rurales y agrícolas ha corroborado dicha capacidad de determinar los plaguicidas tanto permitidos como prohibidos según la normativa europea. Los analitos estudiados incluyen plaguicidas que se aplican actualmente en el área mediterránea, destacando los relacionados con el cultivo de la naranja y del melocotón. La detección en ambas fases (gaseosa/particulada) demuestra la necesidad de sistemas de vigilancia que consideren esta distribución de los contaminantes primarios semi-volátiles para comprender su comportamiento atmosférico.

La contaminación con pesticidas presenta un importante efecto ambiental y toxicológico. El conocimiento del destino y los productos de degradación específicos es necesaria con el fin de evaluar su impacto potencial. A pesar de que continuamente se diseñan nuevos compuestos o derivados y aumentan el número de aplicaciones, la *degradación química atmosférica* de los plaguicidas es prácticamente desconocida. Por ello, la simulación de las principales reacciones de cinco plaguicidas es una importante contribución en este campo. La estimación de constantes cinéticas y el correspondiente tiempo de vida troposférica han permitido comprobar la importancia de la foto-oxidación frente a las reacciones de fotólisis y de ozonólisis y clasificar a estos plaguicidas en la categoría de poco persistentes ( $\tau < 1$  día), lo que maximiza la relevancia de sus productos de degradación.

La contribución de los plaguicidas en la *fracción orgánica del material particulado atmosférico* es muy destacada. Por una parte, al tratarse de compuestos semi-volátiles, forman parte del material particulado de origen primario. Mientras que los estudios de degradación han puesto de manifiesto un elevado rendimiento en la formación de material secundario, alcanzando incluso valores del 44 %.

La determinación de la composición química ha demostrado también que los plaguicidas son una fuente relevante de *nuevos compuestos multi-oxigenados*, junto con otros contaminantes gaseosos. Los datos experimentales obtenidos, la modelización de la reactividad y el análisis bibliográfico de estudios sobre otros plaguicidas han permitido realizar propuestas sobre las rutas de degradación. Así, se ha aportado información sobre los principales productos que se generan y la influencia de las condiciones oxidativas que ocurren en la atmósfera.

Finalmente, los resultados alcanzados en la descripción del comportamiento de los plaguicidas en la atmósfera son fruto de la contribución de distintas colaboraciones y la combinación de avanzar en las áreas del análisis químico, modelización, simulación y muestreo en campo. La investigación realizada en este capítulo es, por tanto, un claro ejemplo de los esfuerzos que hay que realizar para una mejor comprensión de la química atmosférica.

## V. CONCLUSIONES

---



## V. CONCLUSIONES

### V.1 Consecución de objetivos

Esta tesis doctoral ha profundizado en la caracterización física y química del material particulado orgánico atmosférico, tanto del emitido de forma directa (compuestos PAHs y plaguicidas) como los generados de manera secundaria (productos de degradación atmosférica de compuestos biogénicos y antropogénicos). A lo largo de este estudio, se han mostrado los resultados del desarrollo y adecuación de tres metodologías analíticas diferentes según la problemática y aplicación medioambiental: compuestos PAH, compuestos multi-oxigenados y plaguicidas presentes en el material particulado atmosférico. El número total de especies determinadas, a lo largo de este estudio han sido > 325 compuestos; siendo muchos de ellos determinados por primera vez en las partículas atmosféricas.

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes obtenidas en la presente tesis, clasificadas según los objetivos parciales marcados inicialmente:

- A. Se ha puesto a punto un procedimiento para la caracterización de los PAH, basado en el uso de filtros de cuarzo, extracción por ultrasonidos con diclorometano y fraccionamiento, previa a la inyección en el sistema GC-MS. Su aplicación en emisiones de motores diésel y a muestras ambientales ha demostrado la validez del método. Su elevada selectividad, reproducibilidad, ausencia de errores sistemáticos y proporcionales, ausencia del efecto matriz y elevada sensibilidad han permitido la determinación de nuevos compuestos presentes en el material particulado atmosférico. La caracterización de las emisiones procedentes de tubos de escape en motores ligeros diésel ha confirmado la influencia de la formulación del combustible, siendo el uso de biodiésel la forma más eficaz de reducir las emisiones. Además, el estudio sobre el efecto de la conducción ha mostrado que las mayores emisiones se producen durante el arranque en frío y los ciclos de aceleración siendo la primera vez que se ha evaluado el efecto de las condiciones de funcionamiento del motor por separado en las emisiones de motores diésel.

- B. La metodología optimizada, sobre la base de la derivatización de los grupos multi-oxigenados mediante PFBHA/MSTFA, previa inyección al GC-MS, ha mejorado la detección y cuantificación de los estos productos. La clave ha sido lograr una gran sensibilidad, reproducibilidad y linealidad, ampliando el rango de polaridades de las especies que son analizables con esta técnica.
- C. La aplicación de la metodología de análisis de compuestos multi-oxigenados a muestras generadas en el fotorreactor de alto volumen, EUPHORE, donde se han simulado diferentes reacciones de degradación atmosférica, ha ampliado el número de especies identificadas, aumentando la fracción de material particulado orgánico secundario cuantificado en la foto-oxidación del isopreno y de los principales monoterpenos, permitiendo avanzar en el desarrollo de los mecanismos de degradación químicos. También, se han obtenidos resultados relevantes que han demostrado la pérdida significativa de material particulado orgánico ( $\approx 40\%$ ) cuando el sistema de monitorización TEOM opera a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , estimando las pérdidas en las partículas específicas para varios compuestos oxigenados. Esto ha puesto de manifiesto una posible fuente de error en las concentraciones de partículas registradas en las redes de Vigilancia de Calidad del Aire. Estos resultados refuerzan la importancia de las especies denominadas *huellas dactilares* en la comprensión de los procesos atmosféricos y su impacto.
- D. El uso de las metodologías desarrolladas en esta tesis en combinación con la experimentación en los simuladores atmosféricos EUPHORE ha permitido progresar en el conocimiento de la formación de material particulado del tolueno bajo condiciones de foto-oxidación, mejorando la caracterización de los compuestos orgánicos multi-oxigenados a los que da lugar. Además, se concluye que todas las propiedades físicas y la composición química de los productos de degradación del benceno son fuertemente dependientes de la presencia de  $\text{NO}_x$ . Así mismo, el estudio muti-generacional benceno-fenol-catecol confirmó que la generación de material particulado presenta una contribución significativa en un entorno urbano.

- E. La aplicación de la metodología basada en la derivatización de los grupos funcionales multi-oxigenados a muestras ambientales, ha permitido establecer las especies contaminantes mayoritarias y establecer empíricamente conexiones entre los diferentes orígenes y focos con las especies precursoras, observándose destacadas variaciones estacionales asociadas a la variabilidad de los reactivos oxidantes (ozono, NO<sub>x</sub>, etc...).
- F. La metodología para la determinación de plaguicidas, basados en el uso de cartuchos en fase sólida o filtro, extracción asistida por ultrasonidos y medida mediante GC-MS ha permitido la determinación de plaguicidas con adecuada sensibilidad ( $< \text{pg m}^{-3}$ ) y una buena linealidad, validando la exactitud y la precisión del método en las cámaras de simulación EUPHORE. El muestreo en zonas rurales y agrícolas ha corroborado dicha capacidad de detectar los plaguicidas permitidos y prohibidos, relacionados con los cultivos típicos del área Mediterránea. Sobre la degradación atmosférica de diferentes plaguicidas seleccionados destacar la determinación de nuevas especies productos de degradación, obteniéndose rendimientos máxicos del material particulado, propiedades químicas y físicas y permitiendo la propuesta de mecanismos de degradación que permiten conocer un poco mejor los procesos atmosféricos en áreas agrícolas.

## V.2 Consideraciones finales

El material particulado es considerado globalmente un contaminante atmosférico y algunos de los compuestos están específicamente legislados o bajo estudio para su vigilancia debido a los graves efectos que provocan. Sin embargo, es un sistema complejo con gran cantidad de especies moleculares implicadas y una continua evolución de su concentración, composición y propiedades. En los últimos años se ha profundizado en el conocimiento de su composición química y reactividad. No obstante, la obtención de información, y en especial sobre la fracción orgánica, sigue siendo un reto cuya consecución es impulsada por la introducción de nuevas o mejoradas técnicas analíticas. Éstas deben permitir la determinación de compuestos presentes a bajas concentraciones y con un amplio rango de propiedades como volatilidad, polaridad, toxicidad o reactividad y es en este campo donde se ha centrado la presente tesis.

La experiencia acumulada en esta tesis permite proponer un modo de trabajo para continuar profundizando en el conocimiento sobre la composición química y las propiedades físicas del material particulado y sobre los procesos de degradación que lo originan, actuando en tres líneas de investigación interrelacionadas.

\* **Desarrollo de metodologías analíticas.** Es necesaria la puesta a punto de metodologías analíticas, desde el muestreo hasta la cuantificación final, para las principales familias de compuestos contaminantes. Los métodos con mejores prestaciones son aquellos que logran límites de detección inferiores, elevadas reproducibilidades y linealidades, ausencia de especies interferentes, mayor eficiencia dan lugar a menores consumos de muestras y reactivos y tiempos de análisis más cortos. Para ello, los métodos deben ser cuidadosamente optimizados y validados para garantizar resultados de calidad y una amplia aplicabilidad en un área en constante evolución como la química atmosférica. Esto permite la identificación de nuevas especies relevantes en los procesos de degradación foto-químicos y necesarias para su evaluación sobre los efectos que pueden generar en el clima, en el medioambiente y en la salud humana.



\* **Modelización y simulación de reactividad atmosférica.** El empleo de las cámaras de simulación atmosférica de alto volumen es clave para abordar una problemática tan compleja. Realizar experimentos bajo condiciones controladas y con una amplia y potente instrumentación aporta información muy variada y de calidad que otras aproximaciones experimentales no consiguen. Los foto-reactores permiten establecer comportamientos cinéticos y perfiles de reacción en diferentes condiciones oxidativas de contaminantes relevantes, pero todavía poco estudiados. Pero, además de este uso más convencional, se debe aprovechar el potencial de estas instalaciones para áreas de trabajo como la determinación de productos de degradación, la validación y contrastación de modelos, el chequeo del funcionamiento de metodologías o instrumentación, el seguimiento de procesos físicos y químicos secundarios o la evaluación de la emisión de materiales, motores, etc. Poseer una visión de los simuladores en una configuración flexible fomenta un avance no sólo de la química atmosférica más teórica sino de la ciencia atmosférica en general.

\* **Campañas de muestreo ambiental.** El análisis simultáneo de muestras gaseosas y partículas ambientales es evidentemente fundamental. El comportamiento atmosférico del material particulado es dependiente de muchos factores, por tanto, su estudio no puede limitarse a modelos o ensayos en laboratorio o simuladores. Un correcto diseño de las campañas de muestreo aporta información útil de variables como influencia de la localización, del entorno (urbano, semi-urbano, rural, remoto), el ciclo día-noche o la estacionalidad.

Existen muchos campos de actuación pero la fracción orgánica, de acuerdo con lo expuesto en la tesis, sigue siendo un área que debe considerarse prioritaria. Las **tareas de futuro** que se plantean basándose en los resultados obtenidos serían:

- estudiar las condiciones evaluadas – composición del diesel y ciclos operativos – en motores con filtro de partículas CRT (obligatorio según las normas Euro 4 y Euro 5, desde 2005) para confirmar los resultados obtenidos en esta tesis.

. avanzar en la confirmación de las estructuras tentativas propuestas para los compuestos PAHs y aplicar la metodología no sólo para los automóviles sino también para otro tipo de transportes como

aviones y/o barcos intentando establecer correlaciones entre estas especies y las actividades aéreas o portuarias. Además son especies relevantes en las emisiones de las cocinas, campo potencialmente relevante en contaminación urbana (licencias de actividad).

- establecer nuevos mecanismos de degradación de otras especies biogénicas y antropogénicas relevantes ambientalmente a través de la aplicación de las metodologías desarrolladas y el uso de las cámaras de simulación atmosférica, permitiendo cuantificar su contribución real en la atmósfera.

- ampliar la serie de plaguicidas a determinar en muestreos ambiente puesto que la legislación sobre su aplicación está en constante modificación y la metodología propuesta permite de una manera fiable y sensible la monitorización de dichas especies.

- continuar el estudio de la degradación foto-química de otros plaguicidas ampliamente utilizados en la agricultura mediterránea (bajo estudio).

- aplicar la metodología de especies multi-oxigenados para realizar comparaciones entre diferentes localizaciones mediterráneas y generar series temporales que permitan establecer correlaciones con las fuentes, estacionalidad, etc (bajo estudio).

- desarrollar nuevas metodologías analíticas centradas en los hidroperóxidos, peroxinitratos, y peroxiacetilnitratos consideradas teóricamente especies mayoritarias del material particulado orgánico.

- establecer correlaciones entre el material particulado orgánico e inorgánico, estableciendo el ratio entre diferentes especies trazadoras como indicativo de localizaciones urbanas, rurales, industriales, etc.

## **VI. PUBLICACIONES**

---



## VI. PUBLICACIONES

Los resultados presentados en esta tesis han sido publicados en *revistas internacionales* y *libros científicos* de relevante prestigio:

1. **Borrás, E.**, Tortajada-Genaro, L.A. Unbiased Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Atmospheric aerosols by Gas Chromatography – Mass Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **2007**, 583, 266-276.
2. **Borrás, E.**, Tortajada-Genaro L.A., Vázquez, M., Zielinska, B. Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions. *Atmospheric Environment*, **2009**, 43, 5944-5952.
3. **Borrás, E.**, Tortajada-Genaro, L.A. Simulator photoreactor for the chemical characterization of diesel exhaust emissions, en: *Advances in Energy Research*, Volume 2. Ed. Nova Science Publisher, (ISBN: 978-1-61728-996-5), 315-335, **2011**.
4. **Borrás, E.**, Tortajada-Genaro, L.A. Determination of oxygenated compounds in secondary organic aerosol from isoprene and toluene smog chamber experiments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **2012**, 92, 110-124.
5. Tortajada-Genaro, L.A., **Borrás, E.** Temperature effect of tapered element oscillating microbalance (TEOM) system measuring semi-volatile organic particulate matter. *Journal of Environmental Monitoring*, **2011**, 13, 1017-1026.
6. **Borrás, E.**, Tortajada-Genaro, L.A. Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of benzene. *Atmospheric Environment*, **2012**, 47, 154-163.
7. **Borrás, E.**, Sánchez, P., Muñoz, A., Tortajada-Genaro, L.A. Determination of gas chromatography – mass spectrometry method for the determination of pesticides in gaseous and particulate phases in the atmosphere. *Analytical Chimica Acta*, **2011**, 699, 57-65.
8. Tortajada-Genaro, L.A., **Borrás, E.** Monitoring of emissions and degradations of pesticides in the atmosphere en *Pesticides: Characteristics, Uses and Health Implications*. Ed. Nova Science Publisher, (ISBN: 978-1-62081-577-9), 85-101, **2012**.

9. Tortajada-Genaro, L.A., **Borrás, E.**, Muñoz, A. Gas-Phase and Particulate Products from the Atmospheric Degradation of an Isoxazole Compound. *Chemosphere*, In press.

Los resultados también han contribuido en los siguientes artículos:

1. Le Person, A., Mellouki, A., Muñoz, A., **Borrás, E.**, Martin-Reviejo, M., Wirtz, K. Photolysis under sunlight conditions and reaction with OH radicals. *Chemosphere*, **2007**, 67, 376-383.
2. Muñoz, A., Le Person, A., Le Calve, S., Mellouki, A., **Borrás, E.**, Daële, V., Vera T. Studies on the Atmospheric Degradation of Diazinon in the EUPHORE simulation chamber. *Chemosphere*, **2011**, 724-730.
3. Muñoz, A., Vera, T., Sidebottom, H., Mellouki, A., **Borrás, E.**, Ródenas, M., Clemente, E., Vázquez, M. Studies on the Atmospheric Degradation of Chlorpyrifos-methyl. *Environmental Science and Technology*, **2011**, 45, 1880-1886.
4. Vera, T., Muñoz, A., Ródenas, M., Vázquez, M., **Borrás, E.**, Marqués, M., Mellouki, A., Treacy, J., Sidebottom, H. Atmospheric fate of hymexazol (5-methylisoxazol-3-ol): simulation chamber studies. *Atmospheric Environment*, **2011**, 45, 3704-3711.
5. Muñoz, A., Vera, T., Sidebottom, H., Ródenas, M., **Borrás, E.**, Vázquez, M., Raro, M., Mellouki, A. Studies on the atmospheric fate of propachlor (2-chloro-N-isopropylacetanilide). *Atmospheric Environment*, **2012**, 49, 33-40.

Así mismo han sido presentadas las siguientes **comunicaciones** en congresos nacionales e internacionales:

- **Borrás, E.**, Martin-Reviejo, M., Wirtz, K. Chemical characterization of Carboxylic Acids in Aerosols. Comparison between Simulator Atmospheric Samples and Ambient Samples. *European Geosciences Union General Assembly*, Vienna, **2006**.
- **Borrás, E.**, Tortajada-Genaro, L.A., Wirtz, K. Characterization of PAHs compounds in Diesel Exhaust Emissions for Different Types of Diesel and Different Motor Regimens. *European Geosciences Union General Assembly*, Vienna, **2006**.

- Tortajada-Genaro, L.A., **Borrás, E.** Aplicación de un sensor gravimétrico para el seguimiento de la ozonólisis de biogénicos. *Workshop in sensors. A local approach*, ISBN 978-84-608-0679, Valencia, **2007**.
- **Borrás, E.**, Tortajada-Genaro, L.A. ¿Es posible la monitorización de las reacciones atmosféricas? Un reto analítico. *Workshop in sensors. A local approach*. ISBN 978-84-608-0679, Valencia, **2007**.
- **Borrás, E.**, Tortajada-Genaro, L.A. Muñoz, A. Aerosol formation from oxidation of pesticides. an atmospheric chamber study. *European Geosciences Union General Assembly*, Vienna, **2008**.
- **Borrás, E.**, Muñoz, A., Vera, T., Ródenas, M., Vázquez, M. Aerosol formation from oxidation of pesticides: hymexazol and chlorpyrifos-methyl. An atmospheric chamber study. *5th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and 11th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides*, Marseille, **2008**.
- **Borrás, E.**, Tortajada-Genaro, L.A. Monitorización de nuevos contaminantes dentro de las redes de vigilancia de la calidad del aire: compuestos orgánicos particulados. *XI Congreso de Ingeniería Ambiental. GEO2-2008*, Bilbao, **2008**.
- **Borrás, E.**, López, R., Vera, T., Vázquez, M., Sanz, M.J. Desarrollo de un nuevo sistema automático de muestreo de contaminantes atmosféricos. *XI Congreso de Ingeniería Ambiental. GEO2-2008*, Bilbao, **2008**.
- **Borrás, E.**, Tortajada-Genaro, L.A. Buenas prácticas en el manejo de un sensor gravimétrico en aplicaciones atmosféricas. *III Workshop in sensors and molecular recognition*. ISBN 978-84-608-0679, Valencia, **2009**.
- **Borrás, E.**, Tortajada-Genaro, L.A. Materiales adsorbentes para la captura de plaguicidas en aire. *V Workshop in sensors and molecular recognition*. ISBN 978-84-608-0679, Valencia, **2011**.
- Muñoz, A., Vera, T., Ródenas, M., **Borrás, E.**, Vázquez, M., Marqués, M., Gómez-Álvarez, E. Studies of atmospheric Degradation of Chlorpyrifosmethyl at EUPHORE Chambers. *5th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and 11th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides*, Marseille, **2008**.

- Muñoz, A., Vera, T., Mellouki, A., **Borrás, E.**, Ródenas, M., Vázquez, M., Marqués, M. Studies of the Atmospheric Degradation of Pesticides at EUPHORE. *European Geosciences Union General Assembly*, Vienna, **2008**.
- Muñoz, A., Vera, T., Mellouki, A., **Borrás, E.**, Rodenas, M., Vázquez, M., Marqués, M. Atmospheric fate of pesticides: studies of the atmospheric degradation of pesticides at EUPHORE chambers. *Sino-French Joint-Workshop on Atmospheric Environment (SFWAE)*, Beijing, **2008**.
- Muñoz, A., Le Person, A., Mellouki, A., **Borrás, E.**, Vera, T., Daële, V., Le Calvé, S. Studies of atmospheric degradation of diazinon at EUPHORE chambers. *Pesticide Behavior in Soils, Water and Air*, York, **2009**.
- Muñoz, A., **Borrás, E.**, Sánchez, P., Vera, T., Ródenas, M., Vázquez, M., Marqués, M., Gómez-Álvarez, E., Millán, M. Estudio de la persistencia en aire de pesticidas y sus productos de degradación. *I<sup>as</sup> Jornadas de Investigación en seguridad alimentaria*, Valencia, **2009**.
- Tortajada-Genaro, L.A., **Borrás, E.** Seguimiento de la foto-oxidación del benceno mediante un sensor gravimétrico. *II Workshop in sensors. A local approach*. ISBN: 978-84-691-8376-2, Valencia, **2008**.



## VII. BIBLIOGRAFÍA

---



1. Finlayson-Pitts, B.J., Pitts J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications. Academic Press, San Diego, CA, **2002**.
2. Gieré, R., Querol, X. Solid Particulate Matter in the Atmosphere. *Elements*, **2010**,6, 215-222.
3. Air quality guidelines. Second Edition. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, **2000**.
4. Air quality in Europe report. European Environmental Agency. Technical report N° 12/2011. ISSN 1725-2237, **2011**.
5. Pöschl, U. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie*, **2005**, 44, 7520 – 7540.
6. Andreae, M.O., Crutzen, P.J. Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, **1997**, 276, 1052-1058.
7. Maynard, A.D., Kuempel, E.D. Airborne nanostructured particles and occupational health. *Journal of Nanoparticle Research*, **2005**, 7, 587–614.
8. Meszaros, E. Study of the chemical composition of atmospheric aerosol particles in Hungary: a review. *Review Article Atmospheric Research*, **1991**, 26, 275-283.
9. Hallquist, M., Wenger, L.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T.F., Monod, A., Prevot, A.H.S., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2009**, 9, 5155–5236.
10. Henze, D.K., Seinfeld, J.H., Ng, N.L., Kroll, J.H., Fu, T.M., Jacob, D.J., Heald, C.L. Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2008**, 8, 2405-2420.
11. Artíñano, B., Salvador, P., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A. Anthropogenic and natural influence on the PM10 and PM2.5 aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution*, **2003**, 125, 453-465.
12. Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 6407-6419.
13. Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M.M., Artíñano, B., Salvador, P., García do Santos, S., Fernández-Patier, R., Rosa, J.D.L., Campa, A.S.D.L., Menéndez, M. Niveles y composición de PM10 y PM2.5 en España. Informe Final. *Servicio de Publicaciones del Ministerio de Medio Ambiente*, **2003**, 428 pp.
14. Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Mantilla, E. Events affecting levels and seasonal evolution of airborne particulate matter concentrations in the Western Mediterranean. *Environmental Science and Technology*, **2003**, 37, 216-222.
15. Holmes, S.N. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 2183–2201.
16. Georgakopoulos, D.G., Despres, V., Frohlich-Nowoisky, J., Psenner, R., Ariya, P.A., Posfai, M., Ahern, H.E., Moffett, B.F., Hill, T.C.J. Microbiology and atmospheric processes: biological, physical and chemical characterization of aerosol

- particles. *Biogeosciences*, **2009**, 6, 721–737.
- 17.** Curtius, J. Nucleation of atmospheric aerosol particles. *Comptes Rendus Physique*, **2006**, 7, 1027–1045.
- 18.** Ng, N.L., Kroll, J.H., Chan, A.W.H., Chabra, P.S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene and benzene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2007**, 7, 3909–3922.
- 19.** Jang, M., Kamens, R.M. Characterization of secondary aerosol from the photo-oxidation of toluene in the presence of NO<sub>x</sub> and 1-propene. *Environmental Science and Technology*, **2001**, 35, 3626–3639.
- 20.** Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J. Organic aerosol and global climate modeling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2005**, 5, 1053–1123.
- 21.** Klotz, B., Sørensen, S., Barnes, I., Becker, K.H., Eitzkorn, T., Volkamer, R., Platt, U., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M. Atmospheric Oxidation of Toluene in a Large-Volume Outdoor Photoreactor: In Situ Determination of Ring-Retaining Product Yields. *Journal of Physical Chemistry A*, **1998**, 102, 10289–10299.
- 22.** Vivanco, M.G., Santiago, M., Martínez-Tarifa, A., Borrás, E., Ródenas, M., García-Diego, C., Sánchez, M. SOA formation in a photoreactor from a mixture of organic gases and HONO for different experimental conditions. *Atmospheric Environment*, **2011**, 45, 708–715.
- 23.** Kroll, J.H., Seinfeld, J.H. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 3593–3624.
- 24.** Calvert J.G. Hydrocarbons involvement in photochemical smog formation in Los Angeles atmosphere. *Environmental Science and Technology*, **1976**, 256–262.
- 25.** Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., Dunlea, E.J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*, **2009**, 326, 1525–1529.
- 26.** Seinfeld, J.H., Pankow, J.F. Organic atmospheric particulate material. *Annual Review of Physical Chemistry*, **2003**, 54, 121–140.
- 27.** Baltensperger, U., Kalberer, M., Dommen, J., Paulsen, D., Alfarra, M.R., Coe, H., Fisseha, R., Gascho, A., Gysel, M., Nyeki, S., Sax, M., Steinbacher, M., Prevot, A.S.H., Sjogren, S., Weingartner, E., Zenobi, R. Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors. *Faraday Discussion*, **2005**, 130, 265–278, 2005.
- 28.** Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petaja, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.M., Birmili, W., McMurry, P.H. Formation and growth rates of

- ultrafine atmospheric particles: a review of observations *Aerosol Science*, **2004**, 35, 143–176.
- 29.** Kalberer, M., Sax, M., Samburova, V. Molecular size evolution of oligomers in organic aerosols collected in urban atmospheres and generated in a smog chamber. *Environmental Science and Technology*, **2006**, 40, 5917–5922.
- 30.** Paulsen, D., Dommen, J., Kalberer, M., Prevot, A.S.H., Richter, R., Sax, M., Steinbacher, M., Weingartner, E., Baltensperger, U. Secondary Organic Aerosol Formation by Irradiation of 1,3,5-Trimethylbenzene-NO<sub>x</sub>-H<sub>2</sub>O in a New Reaction Chamber for Atmospheric Chemistry and Physics. *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 2668–2678.
- 31.** William P.L. Carter, Cocker, D.R., Fitz, D.R., Malkina, I.L., Bumiller, K., Sauer, K.G., Pisano, J.T., Bufalino, C., Song, C. A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 7768–7788;
- 32.** Cocker, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. State-of-the-art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry. *Environmental Science and Technology*, **2001**, 35, 2594–2601.
- 33.** Barnes, I., Rudzinski, K.J. Environmental simulation chambers: application to atmospheric chemical processes. NATO Science. Series Dordrecht, The Netherlands. Springer. **2006**.
- 34.** Nilsson, E. J.K., Eskebjerg, C., Johnson, M.S. A photochemical reactor for studies of atmospheric chemistry. *Atmospheric Environment*, **2009**, 43, 3029–3033.
- 35.** Kleffmann, J., Lorzer, J.C., Wiesen, P., Kern, C., Trick, S., Volkamer, R., Rodenas, M., Wirtz, K. Intercomparison of the DOAS and LOPAP techniques for the detection of nitrous acid (HONO). *Atmospheric Environment*, **2006**, 40, 3640–3652.
- 36.** Fuchs, H., Ball, S.M., Bohn, B., Brauers, T., Cohen, R.C., Dorn, H.P., Dubé, W.P., Fry, J.L., Häseler, R., Heitmann, U., Jones, R.L., Kleffmann, J., Mentel, T.F., Müsgen, P., Rohrer, F., Rollins, A.W., Ruth, A.A., Kiendler-Scharr, A., Schlosser, E., Shillings, A.J. L., Tillmann, R., Varma, R.M., Venables, D.S., Villena Tapia, G., Wahner, A., Wegener, R., Wooldridge, P.J., Brown, S.S. Intercomparison of measurements of NO<sub>2</sub> concentrations in the atmosphere simulation chamber SAPHIR during the NO<sub>3</sub> Comp campaign. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2010**, 3, 21–37.
- 37.** Apel E.C., Brauers T., Koppmann R., Bandowe B., Bossmeyer J., Holzke C., Tillmann R., Wahner A., Wegener R., Brunner A., Jocher M., Ruuskanen T., Spirig C., Steigner D., Steinbrecher R., Alvarez E.G., Muller K., Burrows J.P., Schade G., Solomon S.J., Ladstätter-Weissenmayer A., Simmonds P., Young D., Hopkins J.R., Lewis A.C., Legreid G., Reimann S., Hansel A., Wisthaler A., Blake R.S., Ellis A.M., Monks P.S. and Wyche K.P. Intercomparison of oxygenated volatile organic compound measurements at the SAPHIR atmosphere simulation chamber. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, **2008**, 113, 20307–20330.
- 38.** Samy, S., Zielinska, B., Sagebiel, J.C., McDonald, J.D. Application for a Newly Developed High-Capacity NO<sub>x</sub> Denuder: Low NO<sub>x</sub> Diesel Transformation Experiments. *Journal of the Air & Waste Management Association*, **2011**, 61, 319–323.
- 39.** Atkinson, R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, **1989**. Monograph no 1.
- 40.** Carter, W.P.L. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmospheric Environment*, **1990**, 24, 481–518.

41. Volkamer, R., Klotz, B., Barnes, I., Imamura, T., Wirtz, K., Washida, N., Becker, K.H., Platt, U. OH-initiated oxidation of benzene; part I. Phenol formation under atmospheric conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2002**, 4, 1598-1610.
42. LePerson, A., Mellouki, A., Muñoz, A., Borrás, E., Martín-Reviejo, M., Wirtz, K. Trifluralin: Photolysis under sunlight conditions and reaction with HO radicals. *Chemosphere*, **2007**, 67, 376-383.
43. Muñoz, A., Vera, T., Sidebottom, H., Mellouki, A., Borrás, E., Ródenas, M., Clemente, E., Vázquez, M. Studies on the Atmospheric Degradation of Chlorpyrifos-Methyl. *Environmental Science and Technology*, **2011**, 45, 1880-1886.
44. Vera, T., Muñoz, A., Ródenas, M., Vázquez, M., Borrás, E., Marqués, M., Mellouki, A., Treacy, J., Sidebottom, H. Atmospheric fate of hymexazol (5-methylisoxazol-3-ol): Simulation chamber studies. *Atmospheric Environment*, **2011**, 45, 3704-3710.
45. Inoue, I., Kawasaki, M., Wallington, T.J., Hurley, M.D. Atmospheric Degradation Mechanism of CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>H. *Chemical Physics Letters*, **2001**, 343, 296-302.
46. Kelly, T., Bossoutrot, V., Magneron, I., Wirtz, K., Treacy, J., Mellouki, A., Sidebottom, H., Le Bras, G. A kinetic and mechanistic study of the reactions of OH radicals and Cl atoms with 3,3,3-Trifluoropropanol under atmospheric conditions. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**, 109, 347-355.
47. Karl, M., Dye, C., Schmidbauer, N., Wisthaler, A., Mikoviny, T., D'Anna, B., Müller, M., Borrás, E., Clemente, E., Muñoz, A., Borrás, R., Ródenas, M., Vázquez, M., Brauers, T. Study of OH-initiated degradation of 2-aminoethanol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2012**, 1881-1901.
48. Metzger, A., Verheggen, B., Dommen, J., Duplissy, J., Prevot, A.S.H., Weingartner, E., Riipinen, I., Kulmala, M., Spracklen, D.V., Carslaw, K.S., Baltensperger, U. Evidence for the role of organics in aerosol particle formation under atmospheric conditions. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*. **2010**, 107 6646-665.
49. Healy, R.M., Temime, B., Kuprovskyye, K., Wenger, J.C. Effect of Relative Humidity on Gas/Particle Partitioning and Aerosol Mass Yield in the Photo-oxidation of p-Xylene. *Environmental Science and Technology*, **2009**, 43, 1884-1889.
50. Surratt, J.D., Murphy, S.M., Kroll, J.H., Ng, N.L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene. *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, 110, 9665-9690.
51. Volkamer, R., Ziemann, P.J., Molina, M.J. Secondary organic aerosol formation from acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2009**, 9, 1907-1928.
52. Poulain, L., Wu, Z., Petters, M. D., Wex, H., Hallbauer, E., Wehner, B., Massling, A., Kreidenweis, S.M., Stratmann, F. Towards closing the gap between hygroscopic growth and CCN activation for secondary organic aerosols Part 3: Influence of the chemical composition on the hygroscopic properties and volatile fractions of aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2010**, 10, 3775-3785.
53. Ballesteros-Gómez, A., Rubio, S. Recent Advances in Environmental Analysis. *Analytical Chemistry*, **2011**, 83, 4579-4613.
54. 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. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Aerosol Science*, **2008**, 39, 827–849.
55. Orsini, D.A., Ma, Y., Sullivan, A., Sierau, B., Baumann, K., Weber, R.J. Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition. *Atmospheric Environment* **2003**, 37, 1243–1259
56. Cass, G.R. Organic molecular tracers for particulate air pollution sources. *Trends in Analytical Chemistry*, **1998**, 17, 356–366.
57. Kammens, R.M., Guo, J., Guo, Z., McDow, S.R. *Atmospheric Environment*, **1990**, 24 1161–1173.
58. Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., Pérez, N., Cusack, M. A simplified approach to the indirect evaluation of the chemical composition of atmospheric aerosols from PM mass concentrations. *Atmospheric Environment*, **2010**, 44, 5112–5121.
59. Jensen, W.B. The Origin of the Soxhlet Extractor. *Journal of Chemical Education*, **2007**, 84, 1913–1914.
60. Bi, J., Yang, Q., Sun, J., Chen, J., Zhang, J. Study on Ultrasonic Extraction Technology and Oxidation Resistance of Total Flavonoids from Peanut Hull. *Food Science and Technology Research*, **2011**, 17, 187–198.
61. Orasche, J., Schnelle-Kreis, J., Abbaszade, G., Zimmermann, R. Technical Note: In-situ derivatization thermal desorption GC-TOFMS for direct analysis of particle-bound non-polar and polar organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2011**, 11, 8977–8993.
62. Watson, J.G., Chow, J.C., Chen, L.W.D. Summary of Organic and Elemental Carbon/Black Carbon Analysis Methods and Intercomparisons *Aerosol and Air quality Research*, **2005**, 5, 65–102.
63. Anttila, P., Hyotylainen, T., Heikkilä, A., Jussila, M., Finell, J., Kulmala, M., Riekkola, M.L. Determination of organic acids in aerosol particles from a coniferous forest by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, **2005**, 28, 337–346.
64. Dabek-Zlotorzynska, E., Celoz, V., Yassine, M.M. Recent advances in CE and CEC of pollutants. *Electrophoresis*, **2008**, 29, 310–323.
65. Inuma, Y., Böge, O., Miao, Y., Sierau, B., Gnauk, T., Herrmann, H. Laboratory studies on secondary organic aerosol formation from terpenes. *Faraday Discussion*, **2005**, 130, 279–294.
66. Weber, R.J., Orsini, D., Daun, Y., Lee, Y.N., Klotz, P.J., Brechtel, F. A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition. *Aerosol Science and Technology*, **2001**, 35, 718–727.
67. Sullivan, A.P., Weber, R.J., Clements, A.L., Turner, J.R., Bae, M.S., Schauer, J.J. A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site. *Geophysical Research Letter*, **2004**, 31, L13105.
68. Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang, Q., Onasch, T.B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L.R., Trimborn, A.M., Northway, M.J., DeCarlo, P.F., Kolb, C.E., Davidovits, P., Worsnop, D.R. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the Aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrometry Review*, **2007**, 26, 185–222.
69. Tagliavini, E., Moretti, F., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Maenhaut, W. Functional group analysis by H NMR/chemical derivatization for the characterization of organic aerosol from the SMOCC field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2006**, 6, 1003–1019.

70. Kavouras, I.G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E.G., Oyola, P. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, 4977-4986.
71. Final report for European Commission DG Environment Economic Evaluation of Air Quality Targets for PAHs, **2001**.
72. Caricchia, A.M., Chiavarini, S., Ezza, M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, 3731-3738.
73. Shimmo, M., Jäntti, J., Aalto, P., Hartonen, K., Hyötyläinen, T., Kulmala, M., Riekkola, M.L. Characterisation of Organic Compounds in Aerosol Particles in Finnish Forest by On-Line Coupled Supercritical Fluid Extraction-Liquid Chromatography - Gas Chromatography - Mass Spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2004**, 378, 1982-1990.
74. Conde, F.J., Ayala, J.H., Alfonso, A.M., Gonzalez, V. Optimization of a sampling method to determine polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke from incomplete biomass combustion. *Analytical Chimica Acta*, **2004**, 524, 287-294.
75. Pleil, J.D., Vette, A.F., Rappaport, SM. Assaying particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from archived PM2.5 filters. *Journal of Chromatography A*, **2004**, 1033, 9-17.
76. Shu, Y.Y., Tey, S.Y., Wu, D.K.S. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles using open-vessel focused microwave-assisted extraction. *Analytical Chimica Acta*, **2003**, 495, 99-108.
77. Xie, M.X., Xie, F., Deng, Z.W., Zhuang, GS. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in aerosol by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrum. *Talanta*, **2003**, 60, 1245-1257.
78. Nielsen, T. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment*, **1996**, 30, 3481-3490.
79. Albaigés, J., Bayona, J.M., Fernández, P., Grimalt, J., Rosell, A., Simó, R. Vapor-particle partitioning of hydrocarbons in Western Mediterranean urban and marine atmospheres. *Microchimica Acta II*, **1991**, 13-17.
80. Hawthorne, S.B., Trembley, S., Moniot, C.L., Grabanski, C.B., Miller, D.J. Static subcritical water extraction with simultaneous solid-phase extraction for determining polycyclic aromatic hydrocarbons on environmental solids. *Journal of Chromatography A*, **2000**, 886, 237-244.
81. Godoi, A.F.L., Ravindra, K., Godoi, R.H.M., Andrade, S.J., Santiago-Silva, M., Van Vaeck, L., Van Grieken, R. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A*, **2004**, 1027, 49-53.
82. Burkhardt, M.R., Zaugg, S.D., Burbank, T.L., Olson, M.C., Iverson, J.L. Pressurized liquid extraction using water/isoprene coupled with solid phase extraction clean-up for semivolatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and alkylated PAH homolog groups in sediments. *Analytical Chimica Acta*, **2005**, 549, 104-116.
83. Richter, B.E., Jones, B.A., Ezzell, J.L., Porter, L., Avdalovic, N., Pohl, C. Accelerated solvent extraction: a technique for sample extraction. *Analytical Chemistry*, **1996**, 68, 1033-1039.
84. Camel, V. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, **2000**, 19, 229-248.
85. Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., Querol, X., Alastuey, A. A new method for the



- simultaneous determination of PAH and metals in samples of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 4171-4175.
- 86.** Dopico-García, M.S., López, J.M., Bouza, R., Abad, M.J., González Soto, E., González Rodríguez, M.V. Extraction and quantification of antioxidants from low-density polyethylene by microwave energy and liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 521, 179-188.
- 87.** García-Ayuso, L.E., Sánchez, M., Fernández de Alba, A., Luque de Castro, M.D. Focused Microwave-Assisted Soxhlet: An Advantageous Tool for Sample Extraction. *Analytical Chemistry*, **1998**, 70, 2426-2431.
- 88.** Yusá, V., Quintas, G., Pardo, O., Pastor, A., de la Guardia, M. Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection-gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, **2006**, 69, 807-815.
- 89.** Christensen, A., Ostman, C., Westerholm, R. Ultrasound-assisted extraction and on-line LC-GC-MS for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in urban dust and diesel particulate matter. *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2005**, 381, 1206-1216.
- 90.** Desantes, J.M., Bermudez, V., Garcia, J.M., Fuentes, E. Effects of current engine strategies on the exhaust aerosol particle size distribution from a heavy-duty diesel engine. *Journal of Aerosol Science*, **2005**, 36, 1251-1276.
- 91.** Huang, W., Smith Thomas, J., Long, N., Wang, T., Chen, H., Wu, F., Herrick, R.F., Christiani, D.C., Ding, H. Characterizing and biological monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in exposures to diesel exhaust. *Environmental Science and Technology*, **2007**, 41, 2711-2716.
- 92.** Maricq, M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Journal of Aerosol Science*, **2007**, 38, 1079-1118.
- 93.** Phuleria, H.C., Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Fine, P., Sioutas, M.C. Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA. *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 4653-4671.
- 94.** Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 2898-2921.
- 95.** Kittelson, D.B., Watts, W.F., Johnson, J.P. On-road and laboratory evaluation of combustion aerosols – Part 1: summary of diesel engine results. *Journal of Aerosol Science*, **2006**, 37, 913-930.
- 96.** Ronkko, T., Virtanen, A., Kannosto, J., Keskinen, J., Lappi, M., Pirjola, L. Nucleation mode particles with a nonvolatile core in the exhaust of a heavy duty diesel vehicle. *Environmental Science and Technology*, **2007**, 41, 6384-6389.
- 97.** Lim, C.H.M., Ayoko, G.A., Morawska, L., Ristovski, Z.D., Jayaratne, E.R. Effect of fuel composition and engine operating conditions on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of heavy-duty diesel buses. *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 7836-7848.
- 98.** Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Hering, S.W. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*, **1998**, 32, 450-455.
- 99.** Riddle, S.G., Jakober, C.A., Robert, M.A., Cahill, T.M., Charles, M.J., Kleeman, M.J. Large PAHs detected in fine particulate matter emitted from light-duty gasoline vehicles. *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 8658-8668.
- 100.** Abrantes, R., Assunção, J.V., Pesquero, C.R. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty

- diesel vehicles exhaust. *Atmospheric Environment*, **2004**, 38, 1631–1640.
- 101.** Shah, S.D., Ogunyoku, T.A., Miller, J.W., Cocker, D.R. On-road emission rates of PAH and n-alkane compounds from heavy-duty diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 5276–5284.
- 102.** Karavalakis, G., Stournas, S., Bakeas, E. Effects of diesel/biodiesel blends on regulated and unregulated pollutants from a passenger vehicle operated over the European and the Athens driving cycles. *Atmospheric Environment*, **2009**, 43, 1745–1752.
- 103.** Yang, H.H., Chien, S.M., Lo, M.Y., Lan, J.C.W., Lu, W.C., Ku, Y.Y. Effects of biodiesel on emissions of regulated air pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons under engine durability testing. *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 7232–7240.
- 104.** Kado, N.Y., Okamoto, R.A., Kuzmicky, P.A., Kobayashi, R., Ayala, A., Gebel, M.E., Rieger, P.L., Maddox, C., Zafonte, L. Emissions of toxic pollutants from compressed natural gas and low sulfur diesel-fueled heavy-duty transit buses tested over multiple driving cycles. *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 7638–7649.
- 105.** Liu, Z.G., Ford, D.C., Vasys, V.N., Chen, D-R., Johnson, T.R. Influence of engine operating conditions on diesel particulate matter emissions in relation to transient and steady-state conditions. *Environmental Science and Technology*, **2007**, 41, 4593–4599.
- 106.** Zielinska, B., Sagebiel, J., Arnott, W.P., Rogers, C.F., Kelly, K.E., Wagner, D.A., Lighty, J.S., Sarofin, A.F., Palmer, G. Phase and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. *Environmental Science and Technology*, **2004**, 38, 2557–2567.
- 107.** US EPA Health assessment document for diesel engine exhaust, EPA/600/8-90/057F. 2002. Available [http://www.me.umn.edu/centers/cdr/Proj\\_EPA.html](http://www.me.umn.edu/centers/cdr/Proj_EPA.html).
- 108.** Marr, L.C., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Miguel, A.H., Hering, S.V. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicles fuels and exhaust emissions. *Environmental Science and Technology*, **1999**, 33, 3091–3099.
- 109.** Turrio-Baldassarri, L., Battistelli, C.L., Iamiceli, A.L. Evaluation of the efficiency of extraction of PAHs from diesel particulate matter with pressurized solvents. *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2003**, 375, 589–595.
- 110.** Bezabeth, D.Z., Bamford, H.A., Schantz, M.M., Wise, S.A. Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate-related standard reference materials by using a gas chromatography/mass spectrometry with negative ion chemical ionization. *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2003**, 375, 381–388.
- 111.** Geiger, H., Kleffmann, J., Wiesen, W. Smog chamber studies on the influence of diesel exhaust on photosmog formation. *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 1737–1747.
- 112.** Mi, H.H., Lee, W.J., Chen, C.B., Yang, H.H., Wu, S.J. Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine. *Chemosphere*, **2000**, 41, 1783–1790.
- 113.** Karavalakis, G., Boutsika, V., Stournas, S., Bakeas, E. Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions. *Science of the Total Environment*, **2011**, 738–747.
- 114.** Lin, Y.C., Lee, W.J., Hou, H.C. PAH emissions and energy efficiency of palm biodiesel blends fueled on diesel generator. *Atmospheric Environment*, **2006**, 40, 3930–3940.
- 115.** Correa, S.M., Arbilla, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, **2006**, 40, 6821–6826.

- 116.** Westerholm, R., Li, H. A multivariate statistical analysis of fuel-related polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from heavy-duty diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*, **1994**, 28, 965–972.
- 117.** Atkinson, R., Arey, J. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 197–219.
- 118.** Kroll, J., Chan, A.W.H., Ng, L., Flagan, R.C., Seinfeld, J. Reactions of Semivolatile Organics and Their Effects on Secondary Organic Aerosol Formation. *Environmental Science and Technology*, **2007**, 41, 3545–3550.
- 119.** Svendby, T.M., Lazaridis, M., Tørseth, K. Temperature dependent secondary organic aerosol formation from terpenes and aromatics. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **2008**, 59, 25–46.
- 120.** Ruppert, L., Becker, K.H. A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene: formation of C5-unsaturated diols. *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 1529–1542.
- 121.** Kroll, J., Murphy, S.M., N.L. Ng., Flagan, R.C., Seinfeld, J. Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation. *Environmental Science and Technology*, **2006**, 40, 1869–1877.
- 122.** Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Wang, W., Claeys, M. Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub>/air mixtures and their detection in ambient PM<sub>2.5</sub> samples collected in the eastern United States. *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 5281–5289.
- 123.** Böge, O., Miao, Y., Plewka, A., Herrmann, H. Formation of secondary organic particle phase compounds from isoprene gas-phase oxidation products: An aerosol chamber and field study. *Atmospheric Environment*, **2006**, 40, 2501–2509.
- 124.** Yu, J., Cocker, D.R., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **1999**, 34, 207–258.
- 125.** Alfarra, M.R., Paulsen, D., Gysel, M., Garforth, A.A., Dommen, J., Prevot, A.S.H., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Coe, H. A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2006**, 6, 5279–5293.
- 126.** Iinuma, Y., Boge, O., Gnauk, T., Herrmann, H. Aerosol-chamber study of the  $\alpha$ -pinene/O<sub>3</sub> reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products. *Atmospheric Environment*, **2004**, 38, 761–773.
- 127.** Yu, J., Jeffries, H.E., Le Lacheur, R.M. Identifying airborne carbonyl compounds in isoprene atmospheric photooxidation products by their PFBHA oximes using gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, **1995**, 29, 1923–1932.
- 128.** Edler, M., Metzke, D., Jakubowski, N., Linscheid, M. Quantification of silylated organic compounds using gas chromatography coupled to ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2002**, 17, 1209–1212.
- 129.** Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Ednby, E.O. Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 1. Method development. *Analytical Chemistry*, **2004**, 76, 4765–4778.
- 130.** Wang, W., Vas, G., Domisse, R., Loones, K., Claeys, M. Fragmentation study of diastereoisomeric 2-methyltetrols, oxidation products of isoprene, as their trimethylsilyl ethers, using gas chromatography/ion trap mass

- spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2004**, 18, 1787-1797.
- 131.** Claey's M., Wang W., Ion, A.C., Kourtchev, I., Gelencser, A., Maenhaut, W. Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment*, **2004**, 38, 4093-4098.
- 132.** Szmigielski, R., Surratt, J.D., Vermeylen, R., Szmigielska, K., Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, M.S., Sorooshian, A., Seinfeld, J.H., Claey's, M. Characterization of 2-methylglyceric acid oligomers in secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, **2007**, 42, 101-116.
- 133.** Ortiz, R., Enya, K., Sekiguchi, K., Sakamoto, K. Experimental testing of an annular denuder and filter system to measure gas-particle partitioning of semivolatile bifunctional carbonyls in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, **2009**, 43, 382-388.
- 134.** Healy, R.M., Wenger, J.C., Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M., Dommen, J. Gas/particle partitioning of carbonyls in the photooxidation of isoprene and 1,3,5-trimethylbenzene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2008**, 8, 3215.
- 135.** Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Jaoui, M., Edney, E.O. The formation of secondary organic aerosol from the isoprene + OH reaction in the absence of NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2009**, 9, 6541-6558.
- 136.** Forstner H.J.L., Flagan, R., Seinfeld, J. Secondary organic aerosol from the photo-oxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition. *Environmental Science and Technology*, **1997**, 31, 1345-1358.
- 137.** Kleindienst, T.E., Conner, T.S., McIver, C.D., Edney, E.O. Determination of secondary organic aerosol products from the photooxidation of toluene and their implications in ambient PM<sub>2.5</sub>. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **2004**, 47, 79-100.
- 138.** Hamilton, J.F., Webb, P.J., Lewis, A.C., Reviejo, M.M. Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photooxidation of toluene with hydroxyl radicals. *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 7263-7275.
- 139.** Orzechowska, G.E., Nguyen, H.T., Paulson, S.E. Photochemical sources of organic acids. 2. Formation of C5-C9 carboxylic acids from alkene ozonolysis under dry and humid conditions. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2005**, 109, 5366-5375.
- 140.** Claey's, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van Der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Wandowski, M., Offenberg, J., Edney, E.O. Hydroxydicarboxylic acids: markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of  $\alpha$ -pinene. *Environmental Science and Technology*, **2007**, 41, 1628-1634.
- 141.** Claey's, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut, W. Formation of secondary organic aerosols through photo-oxidation of isoprene. *Science*, **2004**, 313, 1173-1176.
- 142.** Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Ednby, E.O. Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes. *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 5661-5673.
- 143.** Kourtchev, I., Warnke, J., Maenhaut, W., Hoffmann, T., Claey's, M. Polar organic marker compounds in PM<sub>2.5</sub> aerosol from a mixed forest site in western Germany. *Chemosphere*, **2008**, 73, 1308-1314.
- 144.** Pio, C., Alves, C., Duarte, A. Organic components of aerosols in a

- forested area of central Greece. *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 389-401.
- 145.** Little, J.L. Artifacts in trimethylsilyl derivatization reactions and ways to avoid them. *Journal of Chromatography A*, **1999**, 844, 1-22.
- 146.** Patashnick, H., Rupprecht, E.G. Continuous PM10 measurements using the tapered element oscillating microbalance. *Journal Air Waste Management Association*, **1991**, 41, 1079-1083.
- 147.** Charron, R., Harrison, M., Moorcroft, S., Broker, J. Quantitative interpretation of divergence between PM10 and PM2.5 mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments. *Atmospheric Environment*, **2004**, 38, 415-423.
- 148.** Page S.J., Tuchman D.P., Vinson R.P. Thermally induced filter bias in TEOM mass measurement. *Journal of Environmental Monitoring*, **2007**, 9, 760-767.
- 149.** Cyrus, J., Dietrich, G., Kreyling, W., Tuch, T., Heinrich, J. PM measurements in ambient aerosol: comparison 2.5 between Harvard impactor (HI) and the tapered element oscillating microbalance (TEOM) system. *The Science of the Total Environment*, **2001**, 278, 191-197.
- 150.** Jaques, P.A., Ambs, J.L., Grant, W.L., Sioutas, C. Field Evaluation of the Differential TEOM Monitor for Continuous PM2.5 Mass Concentrations. *Aerosol Science and Technology*, **2004**, 38, 49-59.
- 151.** Green, D.C., Fuller, G.W., Baker, T. Development and validation of the volatile correction model for PM10 – An empirical method for adjusting TEOM measurements for their loss of volatile particulate matter. *Atmospheric Environment*, **2009**, 43, 2132-2141.
- 152.** Eatough, D.J., Long, R.W., Modey, W.K., Eatough, N.L. Semi-volatile secondary organic aerosol in urban atmospheres: meeting a measurement challenge. *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 1277-1292.
- 153.** Hering, S., Fine, P.M., Sioutas, C., Jaques, P.A., Ambs, J. L., Hogrefee, O., Demerjian, K.L. Field assessment of the dynamics of particulate nitrate vaporization using differential TEOM and automated nitrate monitors. *Atmospheric Environment*, **2004**, 38, 5183-5192.
- 154.** Long, R.W., Eatough, N.L., Mangelson, N.F., Thompson, W., Fiet, K., Smith, S., Smith, R., Eatough, D.J., Pope, C.A., Wilson, W.E. The measurement of PM2.5, including semi-volatile components, in the EMPACT program: results from the Salt Lake City Study. *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 4407-4417.
- 155.** Grover, B.D., Eatough, N.L., Eatough, D.J., Chow, J.C., Watson, J.G., Ambs, J.L., Meyer, M.B., Hopke, P.K., Al-Horr, R., Later, D.W., Wilson, W.E. Measurement of both nonvolatile and semi-volatile fractions of fine particulate matter in Fresno, CA. *Aerosol Science and Technology*, **2006**, 40, 811-826.
- 156.** Hu, D., Tolocka, M., Li, Q., Kamens, R.M. A kinetic mechanism formation for predicting secondary organic aerosol formation from toluene oxidation in the presence of NOx and natural sunlight. *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 6478-6496.
- 157.** Martin-Reviejo, M., Wirtz, K. Is benzene an aerosol precursor? *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 1045-1054.
- 158.** Raoult, S., Rayez, M.T., Rayez, J.C., Lesclaus, R. Gas phase oxidation of benzene: kinetics, thermochemistry and mechanism of initial steps. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2004**, 6, 2245-2253.
- 159.** Berndt, T., Böge, O. Formation of phenol and carbonyls from the atmospheric reaction of OH radicals with benzene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2006**, 8, 1205-1214.
- 160.** Klotz, B., Volkamer, R., Hurley, M.D., Sulbaek Andersen, M.P., Nielsen, O.J., Barnes, I., Imamura, T., Wirtz, K., Becker, K.H., Platt, U.,

- Wallington, T.J., Washida, N. OH-initiated oxidation of benzene. Part II. Influence of elevated NO<sub>x</sub> concentrations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2002**, 4, 4399-4411.
- 161.** Berndt, T., Böge, O. Gas-phase reaction of OH radicals with benzene: products and mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2001**, 3, 4946-4956.
- 162.** Sato, K., Hatakeyama, S., Imamura, T. Secondary organic aerosol formation during the photooxidation of toluene: NO<sub>x</sub> dependence of chemical composition. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2007**, 111, 9796-9808.
- 163.** Fisseha, R., Dommen, J., Sax, M., Paulsen, D., Kalberer, M., Maurer, R., Höfler, F., Weingartner, E., Baltensperger, U. Identification of organic acids in secondary organic aerosol and the corresponding gas phase from chamber experiments. *Analytical Chemistry*, **2004**, 76, 6535-6540.
- 164.** Pico, Y., Fernandez, M., Ruiz, M.J., Font G.J. Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, **2007**, 70, 117-131.
- 165.** Sauret-Szczepanski, N., Mirabel, P., Wortham, H. Development of an SPME-GC-MS/MS method for the determination of pesticides in rainwater: Laboratory and field experiments. *Environmental Pollution*, **2006**, 139, 133-142.
- 166.** Maloschik, E., Ernst, A., Hegedüs, G., Darvas, B., Székács, A. Monitoring water-polluting pesticides in Hungary. *Microchemical Journal*, **2007**, 85, 88-97.
- 167.** Morais, S., Tortajada-Genaro, L.A., Arandis-Chover, T., Puchades, R., Maquieira, A. Multiplexed microimmunoassays on a digital versatile disk. *Analytical Chemistry*, **2009**, 81, 5646-5654.
- 168.** Andreu, V., Pico, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends in Analytical Chemistry*, **2004**, 23, 772-789.
- 169.** Gil, Y., Sinfort, C. Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 5183-5193.
- 170.** Hüskes, R., Levsen, K. Pesticides in Rain. *Chemosphere*, **1997**, 35, 3013-3024.
- 171.** Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M. Analysis of trace levels of pesticides in rainwater using SPME and GC-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2006**, 384, 475-487.
- 172.** Coscollà, C., Yusà, V., Martí, P., Pastor, A. Analysis of currently used pesticides in fine airborne particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **2008**, 100-107.
- 173.** Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P., Wortham, H. Comparison of atmospheric pesticide concentrations measured at three sampling sites: local, regional and long-range transport. *The Science of the Total Environment*, **2000**, 263, 263-277.
- 174.** EU-10684. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Document No. SANCO/10684/2009.
- 175.** AOAC Official 2007.01 Method. Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate. <http://www.epa.gov>.
- 176.** Method EPA-5601. Organonitrogen pesticides in work areas.
- 177.** Baraud, L., Tessier, D., Aaron, J.J., Quisefit, J.P., Pinart, J. A multi-residue method for characterization and determination of atmospheric pesticides measured at two French urban and rural sampling sites. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2003**, 377, 1148-1152.

- 178.** Ferrari, F., Sanusi, A., Millet, M., Montury, M. Multiresidue method using SPME for the determination of various pesticides with different volatility in confined atmospheres. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2004**, 379, 476–483.
- 179.** Tsiropoulos, N.G., Bakeas, E.B., Raptis, V., Batistatou, S.S. Evaluation of solid sorbents for the determination of fenhexamid, metalaxyl-M, pyrimethanil, malathion and myclobutanil residues in air samples: Application to monitoring malathion and fenhexamid dissipation in greenhouse air using C-18 or Supelpak-2 for sampling. *Analytical Chimica Acta*, **2006**, 573, 209–215.
- 180.** Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M. Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 3604–3618.
- 181.** Elflein, L., Berger-Preiss, E., Levsen, K., Wunsch, G. Development of a gas chromatography–mass spectrometry method for the determination of household insecticides in indoor air. *Journal of Chromatography A*, **2003**, 985, 147–157.
- 182.** Briand, O., Bertrand, F., Seux, R., Millet, M. Comparison of different sampling techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards. *The Science of the Total Environment*, **2002**, 288, 199–213.
- 183.** Briand, O., Millet, M., Bertrand, F., Clément, M., Seux, R. Assessing the transfer of pesticides to the atmosphere during and after application. Development of a multiresidue method using adsorption on Tenax and thermal desorption-GC/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2002**, 374, 848–857.
- 184.** Peck, A.M., Hornbuckle, K.C. Gas-Phase Concentrations of current-use pesticides in Iowa. *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 2952–2959.
- 185.** Yao, Y., Tuduri, L., Harner, T., Blanchard, P., Waite, D., Poissant, L., Murphy, C., Belzer, W., Aulagnier, F., Li, Y., Sverko, E. Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions. *Atmospheric Environment*, **2006**, 40, 4339–4351.
- 186.** Lammel, G., Ghim, Y.S., Grados, A., Gaod, H., Huhnerfuss, H., Lohmann, R. Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea. *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 452–464.
- 187.** Aulagnier, F., Poissant, L., Brunet, D., Beauvais, C., Pilote, M., Deblois, C., Dassylv, N. Pesticides measured in air and precipitation in the Yamaska Basin (Québec): Occurrence and concentrations in 2004. *Science of the Total Environment*, **2008**, 394, 338–348.
- 188.** Sadiki, M., Poissant, L. Atmospheric concentrations and gas-particle partitions of pesticides: Comparisons between measured and gas-particle partitioning models from source and receptor sites. *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 8288–8299.
- 189.** Schummer, C., Mothiron, E., Appenzeller, B.M.R., Rizet, A.L., Wennig, R., Millet, M. Temporal variations of concentrations of currently used pesticides in the atmosphere of Strasbourg, France. *Environmental Pollution*, **2010**, 158, 576–584.
- 190.** Coscollà, C., Colin, P., Yahyaoui, A., Petrique, O., Yusà, V., Mellouki, A., Pastor, A. Occurrence of currently used pesticides in ambient air of Centre Region (France). *Atmospheric Environment*, **2010**, 44, 3915–3925.
- 191.** Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A., de la Guardia, M. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *Journal of Chromatography A*, **2009**, 1216, 2972–2983.
- 192.** Kosikowska, M., Biziuk, M. Review of the determination of pesticide residues in ambient air. *Trends in Analytical Chemistry*, **2010**, 29, 1064–1072.

193. Barceló, D., Hennion, H.C. Trace determination of pesticides and their degradation products in water. Elsevier. **1997**.
194. Ikehata K., El-Din M.G. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, **2006**, 5, 81-135.
195. Martínez Vidal, J.L., Plaza-Bolaños, P., Romero-González, R., Garrido Frenich, A. Determination of pesticide transformation products: A review of extraction and detection methods. *Journal of Chromatography A*, **2009**, 1216, 6767-6788.
196. Feigenbrugel, V., Le Person, A., Le Calvé, S., Mellouki, A., Muñoz, A., Wirtz, K., Atmospheric fate of dichlorvos: photolysis and OH-initiated oxidation studies. *Environmental Science and Technology*, **2006**, 40, 850-857.
197. Muñoz, A., Vera, T., Sidebottom, H., Ródenas, M., Borrás, E., Vázquez, M., Raro, M., Mellouki, A. Studies on the atmospheric fate of propachlor (2-chloro-N-isopropylacetanilide) in the gas-phase. *Atmospheric Environment*, **2012**, 49, 33-40.
198. Hurley, M.D., Sokolov, O., Wallington, T.J., Tatekawa, H., Karasawa, M., Klotz, B., Barnes, I., Becker, K.H. Organic aerosol formation during the atmospheric degradation of toluene. *Environmental Science and Technology*, **2001**, 35, 1358-1366.
199. McMurry, P.H., Rader, D.J. Aerosol wall losses in electrically charged chambers. *Aerosol Science and Technology*, **1985**, 4, 249-268.
200. Gupta, P., Harger, W.P., Arey, J. The contribution of nitro- and methylnitronaphthalenes to the vapor-phase mutagenicity of ambient air samples. *Atmospheric Environment*, **1996**, 30, 3157-3166.
201. Li, H., Banner, C.D., Mason, G.G., Westerholm, R.N., Rafter, J.J. Determination of polycyclic aromatic compounds and dioxin receptor ligands present in diesel exhaust particulate extracts. *Atmospheric Environment*, **1996**, 30, 3537-3543.
202. Black, F., Tejada, S., Kleindienst, T. Preparation of automobile organic emission surrogates for photochemical model validation. *Atmospheric Environment*, **1998**, 32, 2443-2451.
203. Rodgers, R.P., Lazar, A.C., Reilly, P.T.A., Whitten, W.B., Ramsey, J.M. Direct Determination of Soil Surface-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Petroleum-Contaminated Soils by Real-Time Aerosol Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **2000**, 72, 5040-5046.
204. Manoli, E., Kouras, A., Samara, C. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere*, **2004**, 56, 867-878.
205. Norramit, P., Cheevaporn, V., Itoh, N., Tanaka, K. Characterization and carcinogenic risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the respirable fraction of airborne particles in the Bangkok Metropolitan area. *Journal of Health Science*, **2006**, 51, 437-446.
206. Shimmo, M., Anttila, P., Hartonen, K., Hyötyläinen, T., Paatero, J., Kulmala, M., Riekkola, M.L. Identification of organic compounds in atmospheric aerosol particles by on-line supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **2004**, 1022, 151-159.
207. Pandey, S.K., Kim, K.-H., Brown, R.J.C. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. *Trends in Analytical Chemistry*, **2011**, Vol. 30, No. 11.
208. Wingfors, H., Sjödin, A., Haglund, P., Brorstrom-Lunden, E. Characterisation and determination of



- profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. *Atmospheric Environment*, **2001**, 35, 6361–6369.
- 209.** Halket, J.M., Zaikin, V.G. Derivatization in Mass Spectrometry. 1 Silylation. *Journal of Mass Spectrometry*, **2003**, 9, 1–21.
- 210.** Clements, A.L., Seinfeld, J.H. Detection and quantification of 2-methyltetrols in ambient aerosol in the southeastern United States. *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 1825–1830.
- 211.** Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, **1993**, 27, 1309–1330.
- 212.** Odum, J.R., Hoffmann, T., Bowman, F.M., Collins, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science and Technology*, **1996**, 30, 2580–2585.
- 213.** Leungsakul, S., Jaoui, M., Kamens, R.M. Kinetic mechanism for predicting secondary organic aerosol formation from the reaction of d-limonene with ozone. *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 9583–9594.
- 214.** Ma, Y., Russell, A.T., Marston, G. Mechanisms for the formation of secondary organic aerosol components from the gas-phase ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2008**, 10, 4294–4312.
- 215.** Lee, S., Kamens, R.M. Particle nucleation from the reaction of  $\alpha$ -pinene and O<sub>3</sub>. *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 6822–6832.
- 216.** Capouet, M., Muller, J.F. A group contribution method for estimating the vapour pressures of  $\alpha$ -pinene oxidation products. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2006**, 6, 1455–1467.
- 217.** Calogirou, A., Larsen, B.R., Kotzias, D. Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, 1423–1439.
- 218.** Koch, S., Winterhalter, R., Uherek, E., Kolloff, A., Neeb, P., Moortgat, G.K. Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes. *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 4031–4042.
- 219.** Sciare, J., Sarda-Estève, R., Favez, O., Cachier, H., Aymoz, G., Laj, P. Nighttime residential wood burning evidenced from an indirect method for estimating real-time concentration of particulate organic matter (POM). *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 2158–2172.
- 220.** Zhang, D., Zhang, R. Ozonolysis of alpha-pinene and beta-pinene: Kinetics and mechanism. *Journal of Chemistry and Physics*, **2005**, 122, art. N° 114308.
- 221.** Slowik, J.G., Stroud, C., Bottenheim, J.W., Brickell, P.C., Chang, R. Y.-W., Liggió, J., Makar, P.A., Martin, R.V., Moran, M.D., Shantz, N.C., Sjöstedt, S.J., van Donkelaar, A., Vlasenko, A., Wiebe, H.A., Xia, A.G., Zhang, J., Leaitch, W.R., Abbatt, J.P.D. Characterization of a large biogenic secondary organic aerosol event from eastern Canadian forests. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2010**, 10, 2825–2845.
- 222.** Kavouras, I.G., Mihalopoulos, N., Stephanou, E.G. Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: in situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests. *Environmental Science and Technology*, **1999**, 33, 1028–1037.
- 223.** Plewka, A., Gnauk, T., Brüggemann, E., Herrmann, H. Biogenic contributions to the chemical composition of airborne particles in a coniferous forest in Germany. *Atmospheric Environment*, **2006**, 40, 103–115.
- 224.** Hsieh, L.-Y., Chen, C.-L., Wan, M.-W., Tsai, C.-H., Tsai, Y.-I. Speciation and temporal characterization of

- dicarboxylic acids in PM<sub>2.5</sub> during a PM episode and a period of non-episodic pollution. *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 6836–6850.
- 225.** Edney, E.O., Driscoll, D.J., Weathers, W.S., Kleindienst, T.E., Conner, T.S., McIver, C.D., Li, W. Formation of polyketones in irradiated toluene/propylene/NO<sub>x</sub> /air mixtures. *Aerosol Science and Technology*, **2001**, 35, 998-1008.
- 226.** Olariu, R.I., Klotz, B., Barnes, I., Becker, K.H., Mocanu, R. FT-IR study of the ring-retaining products from the reaction of OH radicals with phenol, o-, m-, and p-cresol. *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 3685-3697.
- 227.** Bahreini, R., Keywood, M.D., Ng, N.L., Varutbangkul, V., Gas, S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L. Measurements of secondary organic aerosol from oxidation of cycloalkenes, terpenes, and m-xylene using an aerodyne aerosol mass spectrometer. *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 5674-5688.
- 228.** Coeur-Tourneur, C., Tomas, A., Guilloreau, A., Henry, F., Ledoux, F., Visez, N., Riffault, V., Wenger, J.C., Bedjanian, Y. Aerosol formation yields from the reaction of catechol with ozone. *Atmospheric Environment*, **2009**, 43, 2360-2365.
- 229.** Kroll, J.H., Seinfeld, J.H. Representation of secondary organic aerosol laboratory chamber data for the interpretation of mechanism of particle growth. *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 4159-4165.
- 230.** Song, C., Na, K., Cocker III, D.R. Impact of the hydrocarbon to NO<sub>x</sub> ratio on secondary organic aerosol formation. *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 3143-3149.
- 231.** Sato, K., Takami, A., Iozaki, T., Hikida, T., Shimono, A., Imamura, T. Mass spectrometric study of secondary organic aerosol formed from the photo-oxidation of aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, **2010**, 44, 1080-1087.
- 232.** Berndt, T.; Böge, O. Gas-phase reaction of OH radicals with phenol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, 5, 342-350.
- 233.** Nakao, S.; Clark, C.; Tang, P.; Sato, K.; Cocker III, D. Secondary Organic Aerosol formation from phenolic compounds in the absence of NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2011**, 11, 10649-10660.
- 234.** Leone, A.D., Ulrich, E.M., Bodnar, C.E., Falconer, R.L., Hites, R.A. Organochlorine pesticide concentrations and enantiomer fractions for chlordane in indoor air from the US corn belt. *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 4131-4138.
- 235.** Rice, C.P., Nochetto, C.B., Zara, P. Volatilization of Trifluralin, Atrazine, Metolachlor, Chlorpyrifos, r-Endosulfan, and  $\beta$ -Endosulfan from Freshly Tilled Soil. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, **2002**, 50, 4009-4017.
- 236.** Coscollà, C., Yusà, V., Beser, I., Pastor, A. Multi-residue analysis of 30 currently used pesticides in fine airborne particulate matter (PM 2.5) by microwave-assisted extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **2009**, 1216, 8817-8827.
- 237.** Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M. Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 7695-7705.
- 238.** Dobson, R., Scheyer, A., Rizet, A.L., Mirabel, P., Millet, M. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2006**, 386, 1781-1789.
- 239.** Kwok, E.R.C., Atkinson, R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constant for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmospheric Chemistry*, **1995**, 29, 1685-1695.
- 240.** Tuazon, E.C., Aschmann, S.M., Atkinson, R., Products of the gas-

- phase reactions of OH radicals with  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_3$  and  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PS}$ . *Journal of Physics and Chemistry A*, **2007**, 111, 916–924.
- 241.** Mellouki, A., Le Bras, G., Sidebottom, H. Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Oxygenated Organic Compounds in the Gas Phase. *Chemistry Review*, **2003**, 103, 5077–5096.
- 242.** Dillon, T.J., Tucceri, M.E., Dulitz, K., Horowitz, A., Vereecken, L., Crowley, J.N. Reaction of Hydroxyl Radicals with  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$  (Pyrrole): Temperature and Pressure Dependent Rate Coefficients. *Journal of Physics and Chemistry A*, **2012**, 116, 6051–6058.
- 243.** Baltaretu, C.O., Lichtman, E.I., Hadler, A.B., Elrod, M.J. Primary Atmospheric Oxidation Mechanism for Toluene. *Journal of Physics and Chemistry A*, **2009**, 113, 221–230.
- 244.** Jenkin, M.E., Glowacki, D.R., Rickard, A.R., Pilling, M.J. Comment on Primary Atmospheric Oxidation Mechanism for Toluene. *Journal of Physics and Chemistry A*, **2009**, 113, 8136–8138.
- 245.** Atkinson, R., Tuazon, E.C., Wallington, T.J., Aschmann, S.M., Arey, J., Winer, A.M., Pitts Jr., J.N., Atmospheric chemistry of aniline, N,N-dimethylaniline, pyridine, 1,3,5-triazine and nitrobenzene. *Environmental Science and Technology*, **1987**, 21, 64–72.
- 246.** Barnes, I., Solignac, G., Mellouki, A., Becker, K.H., Aspects of the atmospheric chemistry of amides. *Chemistry Physics and Chemistry*, **2010**, 11, 3843–3857.
- 247.** Solignac, G., Mellouki, A., Le Bras, G., Barnes, I., Benter, T. Kinetics of the OH and Cl reactions with N-methylformamide, N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2005**, 176, 136–142.
- 248.** Leitis, E., Crosby, D.G. Photodecomposition of trifluralin. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, **1974**, 22, 842–848.
- 249.** Soderquist, C.J., Crosby, D.G., Moilanen, K.W., Seiber, J.N., Woodrow, J.E. Occurrence of trifluralin and its photoproducts in air. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, **1975**, 23, 304–309.
- 250.** Golab, T., Occolowitz, J.L. Soil degradation of trifluralin: mass spectrometry of products and potential products. *Biomedical mass spectrometry*, **1979**, 6, 1–9.





# Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography–mass spectrometry

E. Borrás<sup>a,\*</sup>, L.A. Tortajada-Genaro<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> *Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM), 46980 Paterna, Valencia, Spain*

<sup>b</sup> *Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, 46022 Valencia, Spain*

Received 21 July 2006; received in revised form 23 October 2006; accepted 27 October 2006

Available online 18 November 2006

## Abstract

An accurate and reliable method for determining polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric aerosols is described. This optimised gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) method permits a wide range of concentrations to be analysed without the influence of interferences.

Pre-treatment comparison of four kinds of aerosol collector filters determined that quartz and glass fibre filters were the most suitable. Solvents like cyclohexane, toluene, acetonitrile and dichloromethane were evaluated for their PAH-extraction capacity. Ultrasonic extraction using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was selected because it is rapid and easy; moreover, this solvent increases the sample-throughput capacity.

PAH compounds were quantitatively collected and ultrasonically extracted twice using 15 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for 15 min for each replicate. Rotavapor concentration, fractionation and dissolution were also optimised.

A certified standard mixture (16 EPA PAHs), a deuterated compound and precision recovery assays were used for validating the proposed methodology. Adequate analytical parameters were obtained. Detection limits were  $(1.6–26.3) \times 10^{-5}$  ng and quantification limits were  $(5.2–87.6) \times 10^{-5}$  ng.

Analysis of the environmental samples detected 4–10 EPA list PAH compounds. In addition, 2–11 tentative compounds were found, and their molecular structures were described for the first time.

Our study of both Youden method and the standard addition method has shown that the proposed determination of PAHs in environmental samples is free of systematic errors.

In conclusion, this unbiased methodology improves the identification and quantification of PAH compounds. High sensitivity as well as acceptable detection and quantification limits were obtained for the environmental applications.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Polycyclic aromatic hydrocarbons; Atmospheric aerosols; Gas chromatography–mass spectrometry

## 1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are dangerous pollutants because of their carcinogenicity and genotoxicity. These compounds are generated naturally in volcanic eruptions, plant emissions and forest fires. Their anthropogenic sources include the incomplete combustion of fossil fuels and gas diesel vehicular emissions [1], domestic heating, industrial activity [2], oil heating, incinerators [3] and tobacco smoke [1].

Atmospheric aerosol quality is one of the main concerns in the environmental policy of the European Union. Aerosols are included in the European list of atmospheric polluting agents [4]. They play an important role in the area of human health and have the potential to cause respiratory diseases [5–6]. As PAH compounds usually appear in particles smaller than 3 μm, their main effect is lung cancer although they have also been linked to skin and bladder cancer [7].

Measuring PAHs by means of chemical analyses of particulate matter is often time-consuming because of the high diversity of these compounds at low concentrations in ambient air. It is an analytical challenge to be able to identify most of the PAH compounds in atmospheric samples and achieve low detection and quantification limits. Studies by different

\* Corresponding author at: EUPHORE department, Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM), C/Charles R. Darwin, 14, 46980 Paterna, Valencia, Spain. Tel.: +34 96 1318227; fax: +34 96 131 8190.

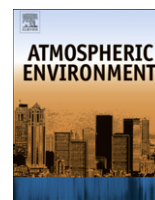
E-mail address: [esther@ceam.es](mailto:esther@ceam.es) (E. Borrás).





Contents lists available at ScienceDirect

## Atmospheric Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/atmosenv](http://www.elsevier.com/locate/atmosenv)

# Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions

Esther Borrás<sup>a,\*</sup>, Luis A. Tortajada-Genaro<sup>b</sup>, Monica Vázquez<sup>a</sup>, Barbara Zielinska<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM), Paterna, Valencia, Spain*

<sup>b</sup> *Instituto de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, Spain*

<sup>c</sup> *Atmospheric Sciences Center, Desert Research Institute (DRI), Reno, NV, USA*

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 23 February 2009

Received in revised form

13 July 2009

Accepted 14 August 2009

### Keywords:

Polycyclic aromatic hydrocarbons

Reformulated diesel

Rape oil methyl ester biodiesel

Diesel exhaust emissions

## ABSTRACT

The study of light-duty diesel engine exhaust emissions is important due to their impact on atmospheric chemistry and air pollution. In this study, both the gas and the particulate phase of fuel exhaust were analyzed to investigate the effects of diesel reformulation and engine operating parameters. The research was focused on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds on particulate phase due to their high toxicity. These were analyzed using a gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) methodology.

Although PAH profiles changed for diesel fuels with low-sulfur content and different percentages of aromatic hydrocarbons (5–25%), no significant differences for total PAH concentrations were detected. However, rape oil methyl ester biodiesel showed a greater number of PAH compounds, but in lower concentrations (close to 50%) than the reformulated diesel fuels. In addition, four engine operating conditions were evaluated, and the results showed that, during cold start, higher concentrations were observed for high molecular weight PAHs than during idling cycle and that the acceleration cycles provided higher concentrations than the steady-state conditions. Correlations between particulate PAHs and gas phase products were also observed.

The emission of PAH compounds from the incomplete combustion of diesel fuel depended greatly on the source of the fuel and the driving patterns.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Diesel engine exhaust emissions are important sources of ambient air pollution and have been associated with cancer and non-cancer health effects (Schäfer and Van Basshuysen, 1995; Yassa and Cecinato, 2005). However, diesel emissions are chemically complex and quite variable, and they included both gas phase and particulate emissions. Diesel exhaust composition depends on several factors, i.e., fuel composition: gasoline, diesel, reformulated diesel and source of biodiesel (Kittelson et al., 2006; Rönkkö et al., 2007; Lim et al., 2005); engine type: light-duty and heavy-duty (Miguel et al., 1998; Riddle et al., 2007) and engine operating conditions: driving cycles or individual regimes (Karavalakis et al., 2009; Yang et al., 2007; Kado et al., 2005). Additional factors are the presence of catalysts (Liu et al., 2007) and working conditions such as temperature, pressure and humidity (Ravindra et al., 2008; Zielinska et al., 2004).

\* Correspondence to: Esther Borrás García, EUPHORE Department, Fundación de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM), C/Charles R. Darwin, 14 46980 Paterna, Valencia, Spain. Tel.: +34 96 1318227; fax: +34 96 131 8190.  
E-mail address: [esther@ceam.es](mailto:esther@ceam.es) (E. Borrás).

Diesel vehicles produce higher particulate emissions than gasoline vehicles, being the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), the most relevant organic compound produced (Desantes et al., 2005; Maricq, 2007; Phuleria et al., 2007; Ravindra et al., 2008). Some of these PAH compounds have been shown to exhibit carcinogenic and mutagenic properties (Ning et al., 2003; Kubátová et al., 2004; Christensen et al., 2005; Huang et al., 2007). Diesel engine PAH particulate emissions are originated from: high-temperature combustion of fossil fuels (pyrosynthesis of aromatic compounds), unburned fuel and lubricating oil. A correlation between fuel chemical composition and PAH emissions has been reported for standard reference materials of diesel particulate exhaust. Lower molecular weight (LMW) PAHs in an unburned diesel fuel have been shown to be the primary contributor to the exhaust emissions of a direct injection diesel engine (Marr et al., 1999). Medium molecular weight (MMW) PAHs such as fluo-ranthene and pyrene, and high molecular weight (HMW) such as benzo[b]fluoranthene and benzo[a]pyrene are formed during the combustion processes (Turrio-Baldassarri et al., 2003; Bezabeth et al., 2003). However, a better characterization of the PAH exhaust emissions derived from the combustion processes is still needed to evaluate the best strategies to reduce them.





*Chapter 12*

## **SIMULATOR PHOTOREACTOR FOR THE CHEMICAL CHARACTERIZATION OF DIESEL EXHAUST EMISSIONS**

*E. Borrás<sup>1</sup> and L. A. Tortajada<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM),  
46980 Paterna, Valencia, Spain

<sup>2</sup>Chemistry Department, Universidad Politécnica de Valencia, 46022 Valencia, Spain.

### **ABSTRACT**

The study of diesel engine exhaust emissions is important due to their impact on atmospheric chemistry and air pollution. Although information on the general nature of diesel emissions is widely available, the gas and particulate phase characterization is still limited. It is known that hundreds of compounds are emitted from combustion and that they depend on type of engine, fuel composition, catalyst and engine conditions. In particular, the effects of diesel reformulation and engine operating parameters have an important impact on the gas and the particulate phase composition. Moreover, the primary diesel emissions are transformed following atmospheric degradation reactions (photolysis, photo-oxidation processes, darkness chemistry based on NO<sub>3</sub> and ozone). These conversions depend on initial exhaust composition, concentration of oxidants, sunlight intensity and atmospheric conditions.

In this chapter, a revision of main atmospheric transformations of diesel exhaust emissions has been performed. A comprehensive description of the monitoring strategies - dilution tunnels, on-road measurements, photoreactors, etc - has been also included. In this sense, the use of large photoreactors allows a better monitoring of different primary and secondary compounds, since precise conditions can be reproduced, isolated both from other pollution sources as other atmospheric processes. In the following section, advantages and limitations of this type of facilities have been discussed. For this, a complete description of the basic elements, the analytical instrumentation and experiment protocol has been performed. Finally, a state-of-art about diesel exhaust research in photoreactors has been also reviewed.



## Determination of oxygenated compounds in secondary organic aerosol from isoprene and toluene smog chamber experiments

Esther Borrás<sup>a\*</sup> and Luis Antonio Tortajada-Genaro<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Instituto Universitario CEAM – UMH. C/Charles R. Darwin, 14. Parque Tecnológico Paterna, Valencia, Spain;* <sup>b</sup>*Dpto. Química-IDM. Universidad Politécnica de Valencia, Camí de Vera s/n. 46022, Valencia, Spain*

(Received 13 July 2010; final version received 25 February 2011)

The determination of multifunctional oxygenated compounds in secondary organic aerosols (SOA) usually requires a derivatisation protocol prior to gas chromatography–mass spectrometry analysis (GC-MS). Our proposed protocol, a combination of O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine (PFBHA) plus diluted N-methyl-N-trimethyl-silyltrifluoroacetamide (MSTFA) without catalyst, has improved the determination of carbonyls, polyhydroxyl-compounds, hydroxyl-carbonyls, hydroxyl-carboxylic acids and di-carboxylic acids. The optimised derivatisation protocol has been successfully used for blanks, standard mixtures and photo-oxidation products from isoprene and toluene generated in a high-volume simulation chamber (European Photoreactor, EUPHORE).

Some previously identified degradation products for isoprene including tetrols such as threitol, erythritol; 2-methyltetrols and 2-methylglyceric acid; and for toluene including nitrophenols, methyl-nitrophenols, benzaldehyde, p-cresol, benzoic acid, glyoxylic acid and methyl-glyoxylic acid, have been identified in our aerosol samples, thus confirming the successful applicability of the proposed derivatisation protocol. Moreover, the reduction of artefacts and enhanced signal-to-noise ratio, have allowed us to extend the number of multifunctional compounds determined. These findings have demonstrated the validity of this analytical strategy, which will contribute to a better understanding of the atmospheric degradation chemistry of biogenic and anthropogenic pollutants.

**Keywords:** secondary organic aerosol; MSTFA; PFBHA; isoprene, toluene

### 1. Introduction

The photo-oxidation of volatile biogenic and anthropogenic pollutants, such as isoprene and toluene, contributes to the formation of secondary organic aerosol (SOA). A significant portion of aerosol constituents corresponds to polar organic compounds containing oxygenated functional groups hydroxyl, carboxyl and carbonyl. Thus, information on chemical composition is required both for understanding the behaviour of these particles in the atmosphere and for establishing their emission sources. Nevertheless, the identification and quantification are limited by the large number of products having low yields and the subsequent difficulty in analyzing them. SOA can be determined by indirect, off-line and on-line methodologies. A widely used off-line technique is gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) analysis, including

---

\*Corresponding author. Email: [esther@ceam.es](mailto:esther@ceam.es)



## Temperature effect of tapered element oscillating microbalance (TEOM) system measuring semi-volatile organic particulate matter

Luis-Antonio Tortajada-Genaro<sup>a</sup> and Esther Borrás<sup>b</sup>

Received 4th October 2010, Accepted 25th January 2011

DOI: 10.1039/c0em00451k

The tapered element oscillating microbalance (TEOM) system is widely used to measure continuous particle mass concentrations in air quality networks. However, the semi-volatile aerosol material is lost under normal operation conditions (50 °C). This study has evaluated the error in the organic fraction of the TEOM-measured secondary organic aerosols formed from the degradation of biogenic pollutants. Experiments were carried out under controlled, water-free conditions in a fully equipped, high volume atmospheric simulator—the European PhotoReactor (EUPHORE). The ozonolysis of  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene provided a reproducible source of organic aerosol. Particulate matter concentration profiles were registered for different TEOM operating temperatures. When these values were compared with values from a filter-based gravimetric method and a scanning mobility particle sizer (SMPS), they showed that the differences between monitoring systems increased with increasing TEOM temperature. According to our results, when the TEOM is operated at 50 °C, it fails to measure 32–46% of the organic particulate material, depending on the aerosol precursor. This study has also identified and quantified the multi-oxygenated organic compounds lost in the TEOM monitoring by using a method based on the gas chromatography-mass spectrometry technique. Important losses have been calculated for relevant ambient aerosol compounds such as pinonic acid, pinonaldehyde, norpinone and limonic acid. In conclusion, the present study has demonstrated that a high operating temperature of the TEOM monitor reduces the humidity interference but underestimates the semi-volatile organic fraction.

### 1. Introduction

Airborne particulate matter represents a complex mixture of compounds whose concentrations influence air quality. Among the various instruments developed to quantify concentrations of airborne particulate matter, those based on the tapered element oscillating microbalance (TEOM) have gained wide acceptance

in a variety of applications.<sup>1</sup> The TEOM instrument takes nearly continuous time-resolved measurements directly related to the particulate mass and independent of particulate properties, such as composition, density, *etc.*<sup>2</sup> The system records the frequency change due to the filter mass loading. In comparison with other conventional gravimetric methods of particle mass monitoring the TEOM instrument has the advantage of being a cost and labor-effective method with a rapid, sensitive and robust response.<sup>3</sup> Varied applications for TEOM-based monitors have included particulate measurements for atmospheric mechanism determination, ambient environment monitoring, industrial

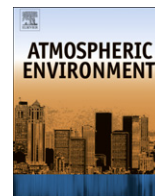
<sup>a</sup>Dpto. Química-IDM, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera, s/n, 46022 Valencia, Spain. E-mail: luitorge@qim.upv.es

<sup>b</sup>Fundación CEAM, C/Charles R. Darwin, 14. Parque Tecnológico Paterna, Valencia, Spain

#### Environmental impact

Aerosol mass monitors are critical tools in air quality networks; however, information about the errors of these instruments is required to guarantee data reliability. This study demonstrates the hypothesis that the bias found for TEOM samplers—one of the most aerosol monitors used—is also caused by semi-volatile organic compounds. Important results herein obtained are that significant losses in aerosol mass depend on the measuring conditions (especially, the TEOM temperature) and the pollutant source. Because a fully equipped facility was used, this is the first time it has been possible to identify and determine the specific losses for several condensed oxygenated products. Our results directly help to improve the understanding of aerosol monitoring by providing fingerprint information.





## Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of benzene

Esther Borrás<sup>a,\*</sup>, Luis Antonio Tortajada-Genaro<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto Universitario Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM-UMH), Spain

<sup>b</sup> Instituto de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico-Departamento Química, Universitat Politècnica de València, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 June 2011

Received in revised form

4 November 2011

Accepted 7 November 2011

#### Keywords:

Benzene

Phenol

Catechol

SOA yield

Multi-oxygenated compounds

### ABSTRACT

The production of condensate compounds from the degradation of benzene by OH radical chemistry was studied. Secondary organic aerosol (SOA) formation was investigated in the EUPHORE (*European Photo-reactor*) simulation chambers. Experiments were performed under different OH-production conditions – addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO or HONO –, in a high-volume reactor, with natural light and in the absence of seed aerosols. The consumption of precursor/reagents, the formation of gas-phase and particulate-phase products and the temporal evolution of aerosol were monitored. Several aerosol physical properties – mass concentration, overall aerosol yield, particle size distribution and density – were determined and found to be clearly dependent on OH radical production and NO<sub>x</sub> concentrations. Furthermore, the use of one and/or two products gas-particle partitioning absorption models allowed us to determine the aerosol yield curves. The SOA yield ranged from 1.6 to 9.7 %, with higher SOA formation under low-NO<sub>x</sub> conditions. Chemical characterization of the SOA was carried out, determining multi-oxygenated condensed organic compounds by a method based on the gas chromatography-mass spectrometry technique. Several ring-retaining and ring-cleavage products were identified and quantified. The compounds with the highest percentage contribution to the total aerosol mass were 4-nitrobenzene-1,2-diol, butenedioic acid, succinic acid and trans-trans-muconic. In addition, a multigenerational study was performed comparing with the photo-oxidations of phenol and catechol. The results showed that although the mass concentration of SOA produced was different, the physical and chemical properties were quite similar. Finally, we suggest a general mechanism to describe how changes in benzene degradation pathways – rate of OH generation and concentration of NO<sub>x</sub> – could justify the variation in SOA production and properties.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Benzene is a major aromatic hydrocarbon air pollutant with an emission rate of 11 Tg year<sup>-1</sup>, and it plays a critical role in atmospheric chemistry. Atmospheric studies on benzene acquired greater relevance when this volatile organic compound (VOC) became established as a petrol additive, thus increasing its direct emission. Other benzene sources are the chemical industry, biomass burning, cracking of aromatic hydrocarbons, solvent usage and industries related to vegetable oil processing. The increasing levels of this pollutant – up to 5 µg m<sup>-3</sup> higher than European Directive 2000/69/EC stipulates – are of great concern not only because benzene can promote carcinogenic effects and lung disease in humans but

also because it is an important precursor of ground-level ozone (Martin-Reviejo and Wirtz, 2005).

The atmospheric transformations of VOCs, including aromatic hydrocarbons, have been widely examined using simulation photo-reactors which reproduce reactions isolated from meteorological variations or dispersion (Volkamer et al., 2002). Degradation reactions include photolysis, photo-oxidations and ozonolysis. In the case of benzene, its photo-oxidation is dominated by OH radicals ( $k_{OH} = 1.22 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), in comparison with its reactions with ozone ( $k_{O_3} = 1.72 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), NO<sub>3</sub> radicals ( $k_{NO_3} = 1.10 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), other atmospheric radicals or photolysis (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Thus, the atmospheric degradation is mainly initiated by adding the OH radical to the aromatic ring to form the OH-adduct, which in the presence of O<sub>2</sub> forms phenol and is also in equilibrium with the corresponding peroxy radical (Raoult et al., 2004). Further oxidation channels are influenced by the NO<sub>x</sub> concentrations, which modify the reaction rates and the product yields (Berndt and Böge, 2006; Volkamer et al., 2002; Klotz et al., 2002; Raoult et al., 2004).

\* Corresponding author. EUPHORE Department, CEAM-UMH, C/Charles R. Darwin, 14, 46980 Paterna-Valencia, Spain. Tel.: +34 96 131 82 27; fax: +34 96 131 81 90.

E-mail address: [esther@ceam.es](mailto:esther@ceam.es) (E. Borrás).







Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

## Development of a gas chromatography–mass spectrometry method for the determination of pesticides in gaseous and particulate phases in the atmosphere

E. Borrás<sup>a</sup>, P. Sánchez<sup>a</sup>, A. Muñoz<sup>a</sup>, L.A. Tortajada-Genaro<sup>b,\*</sup><sup>a</sup> Instituto Universitario Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo CEAM-UMH (Fundación CEAM-UMH), 46980 Paterna, Valencia, Spain<sup>b</sup> Instituto IDM, Departamento de Química, Universitat Politècnica de Valencia, Camí de Vera s/n 46022 Valencia, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 February 2011

Received in revised form 29 April 2011

Accepted 7 May 2011

Available online 14 May 2011

#### Keywords:

Pesticides

Atmospheric samples

Gas chromatography–mass spectrometry

### ABSTRACT

A reliable multi-residue method for determining gaseous and particulate phase pesticides in atmospheric samples has been developed. This method, based on full scan gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS), allowed the proper determination of sixteen relevant pesticides, in a wide range of concentrations and without the influence of interferences. The pesticides were benfluralin, bitertanol, buprofezin, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, ethalfuralin, fenthion, lindane, malathion, methidathion, propachlor, propanil, pyriproxifen, tebuconazol and trifluralin. Comparisons of two types of sampling filters (quartz and glass fibre) and four types of solid-phase cartridges (XAD-2, XAD-4, Florisil and Orbo-49P) showed that the most suitable supports were glass fibre filter for particulate pesticides and XAD-2 and XAD-4 cartridges for gaseous pesticides (>95% recovery). Evaluations of elution solvents for ultrasonic-assisted extraction demonstrated that isooctane is better than ethylacetate, dichloromethane, methanol or a mixture of acetone:hexane (1:1).

Recovery assays and the standard addition method were performed to validate the proposed methodology. Moreover, large simulator chamber experiments allowed the best study of the gas-particle partitioning of pesticides for testing the sampling efficiency for the validation of an analytical multiresidue method for pesticides in air. Satisfactory analytical parameters were obtained, with a repeatability of  $5 \pm 1\%$ , a reproducibility of  $13 \pm 3\%$  and detection limits of  $0.05\text{--}0.18 \text{ pg m}^{-3}$  for the particulate phase and  $26\text{--}88 \text{ pg m}^{-3}$  for the gaseous phase. Finally, the methodology was successfully applied to rural and agricultural samples in the Mediterranean area.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Modern-day intensive crop-based agriculture usually involves heavy use of synthetic pesticides, including herbicides, fungicides, acaricides, avicides and insecticides. Because the adsorption of these pesticides onto the applied surface is not complete, residues are routinely found in food [1], waters [2–4] and soils [5]. Pesticides can also enter the atmosphere during or after soil treatments via spray drift or through post-application processes like volatilisation and resuspension of soil particles onto plant surfaces [6]. Volatilisation is the most important process governing pesticide incorporation into the atmosphere. Furthermore, once pesticides are emitted into the atmosphere, they can be distributed between the gaseous and the particle phase. Pesticides can be completely present in the gaseous phase if their vapour pressure is higher than  $10^4 \text{ Pa}$  or in the particle phase if it is lower than  $10^6 \text{ Pa}$  [7]. Most of them are in both phase since they are semi-volatiles (inter-

mediate vapour pressures). Nevertheless, the specific gas-particle partitioning depends on the physicochemical properties of the compound, the type of formulation, the application methodology and the climatic conditions [8,9]. The removal rate of pesticides also depends on: the photochemical reactivity of the compound, the wet and dry deposition processes taking place and on meteorological conditions for long-distance transport [10]. Thus, the concentration of pesticides is highly variable and multi-component analytical methods are necessary to measure it.

Several methods have been developed for pesticide determination in different matrices such as vegetables, fruits, juices, oils and waters. There are some official methods for determining pesticide residues in foods [11,12] or for waters [13]. An extensive review of alternative methods (108 cited papers) has recently been published [1]. Moreover, standardized analytical methods have also been established for occupational exposure monitoring, e.g., the determination of organonitrogen pesticides in air [14]. With respect to the atmosphere, several studies have reported atmospheric concentrations of pesticides after their application in open or confined areas [6,15–18] and individual values or temporal series in different locations – agricultural, urban and rural areas – [10,19–28].

\* Corresponding author. Tel.: +34 96 3877432; fax: +34 96 3879349.  
E-mail address: [luitorge@qim.upv.es](mailto:luitorge@qim.upv.es) (L.A. Tortajada-Genaro).



## Chapter 5

# PESTICIDES IN THE ATMOSPHERE: MONITORING EMISSIONS AND ATMOSPHERIC DEGRADATIONS

*L. A. Tortajada-Genaro<sup>1</sup> and E. Borrás<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Departamento Química, Universitat Politècnica de València, Spain

<sup>2</sup>Instituto Universitario Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM-UMH), Spain

## EMISSION OF PESTICIDES TO THE ATMOSPHERE

The agricultural production, in terms of quality, productivity, and management, improved with the extensive application of pest control technologies, being today's agricultural practices heavily dependent on the use of them. The *pesticides* are the most important tool in intensive crop-based agriculture and in some public health applications. They are chemical or biological products used to prevent diseases, kill, repel, control plagues or interrupt the growth of plants, including herbicides, fungicides, acaricides, avicides, and insecticides. Different families of chemical compounds and formulations have been proposed to increase their efficacy using a wide range of action modes (Stoytcheva 2011). The most important families are organophosphates, carbamates, organochlorines, chloroacetanilines, anilines, chloroanilines, dinitroanilines, substituted ureas, and triazines, presented as solids, solutions, suspensions or emulsions. The pesticides can affect energy metabolism or growth in plants and nervous system, muscle action or growth regulation in animals. Unfortunately, the fraction of the dosage of applied pesticide enters into the different *environmental compartments* is quite important (Bedos et al 2002).

The distribution of a pesticide in the environment is controlled by their physical-chemical properties. For instance, Henry Law constant (the distribution coefficient between water and air) defines the predominant movement via air or via water phase (Bromilow 2005). The exposition risks come from pesticides present in the soil, waters, foods, and also the atmosphere. Therefore, their *adverse effects* on human health and the environment have changed the initial indiscriminate use of synthetic organic pesticides. Health effects in humans and other organisms are caused by skin contact, inhalation, and ingestion (Garrido-Frenich et al 2007).

The *atmosphere* represents the largest environmental compartment, one of the first destinations after the pesticide releases, and a relevant exposition source for living





Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)

## Gas-phase and particulate products from the atmospheric degradation of an isoxazole fungicide

Luis Antonio Tortajada-Genaro <sup>a,\*</sup>, Esther Borrás <sup>b</sup>, Amalia Muñoz <sup>b</sup>

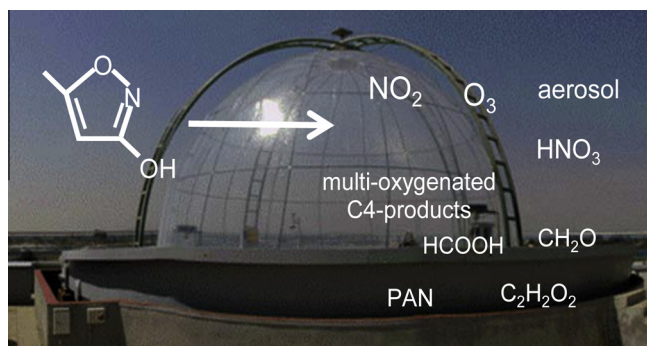
<sup>a</sup> Instituto de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico, Departamento Química, Universitat Politècnica de València, Spain

<sup>b</sup> Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (Fundación CEAM), Spain

### HIGHLIGHTS

- Atmospheric OH-reaction study of isoxazoles at a large outdoor simulation chamber.
- Reaction profiles and yields of hymexazol's products were determined.
- Nitrogen derivatives were the main degradation products observed.
- Cleavage products were C4-compounds with 1,3 oxygenated moieties.
- The degradation routes were formulate based on the structurally defined products.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 17 December 2012

Received in revised form 12 March 2013

Accepted 17 March 2013

Available online xxxxx

#### Keywords:

Isoxazole  
Pesticide  
Hymexazol  
Aerosol  
Photo-oxidation  
Reaction mechanism

### ABSTRACT

The isoxazole structure is present in several pesticides. However, there is a lack of information about its degradation products after the release to the atmosphere. The main atmospheric reactions of hymexazol (5-methylisoxazol-3-ol), selected as representative model, were investigated at a large outdoor simulation chamber. The predominant products of atmospheric degradations were gaseous nitrogen derivatives (nitric acid, nitrogen dioxide, nitrogen oxide, nitrous acid, and peroxyacetyl nitrate), ozone, and small oxygenated compounds (formic acid, formaldehyde, and methylglyoxal). The aerosol yields were lower than 5%, and an OH rate-dependence was observed in the nucleation, particle growth, and size distribution. Also, the chemical composition of minor multi-oxygenated products was studied for OH-photo-oxidations. More than 20 products were detected in the gas or particulate phase. The most abundant were heterocyclic cleavage products with C4-chain and oxygenated moieties at positions 1 and 3, such as 3,4-dioxobutanoic acid, 3-oxobutanoic acid, and 3-oxobutanol. The suggested reaction pathway is the opening of heterocycle ring by the cleavage of N–O bond and C–N bond, releasing nitrogen oxides.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The isoxazole structure is a 1,2-azol, five-membered aromatic heterocyclic with an oxygen and a nitrogen. These compounds have a wide range of applications, including fungicides, insecticides,

herbicides and drugs. Examples of approved pesticides in Europe are hymexazol, isoxaben and isoxaflutole. Other compounds are drazoxolon, isouron, isoxathion (not approved), topramezone (pending) or isoxachlortole (not registered in Europe). The release of pesticides based on isoxazole structure to the environment is produced during the manipulation, application and post-application, being the volatilization from the treated surface the most important input into the troposphere (Van den Berg et al., 1999).

The information about the atmospheric behavior of isoxazoles (as many pesticides and heterocycle compounds) is quite scarce.

\* Corresponding author. Address: Departamento de Química-IDM, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 14, 46022 Valencia, Spain. Tel.: +34 96 38773423; fax: +34 963879349.

E-mail address: [luitorge@qim.upv.es](mailto:luitorge@qim.upv.es) (L.A. Tortajada-Genaro).